

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 25/41, A23C 19/082	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/00324 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03823 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 1998 (23.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 27 144.8 26. Juni 1997 (26.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BK GIULINI CHEMIE GMBH UND CO. OHG [DE/DE]; Giulinistrasse 2, D-67065 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Thomas [DE/DE]; Fritz-Frey-Strasse 8, D-69121 Heidelberg (DE). STAFFEL, Thomas [DE/DE]; Saarland-Strasse 3, D-67269 Grünstadt (DE). MAURER, Alexander [DE/DE]; Kochelseeweg 1, D-68219 Mannheim (DE). WAHL, Friedrich [DE/DE]; Im Wirbel 61, D-68219 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: SOLUBLE ACID POLYPHOSPHATES AND DEVICE FOR THEIR PRODUCTION (54) Bezeichnung: LÖSLICHE, SAURE POLYPHOSPHATE UND VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing soluble acid polyphosphates with an Na/P ratio of 0.3 to 0.6, a P₂O₅ content of over 77 %wt., a Na₂O content of under 20 % and a residual water content of 3–10 %. The invention is characterized in that an aqueous phosphate solution is dried in order to form chain-like polyphosphates with an average chain length of 10 to 30, and then fused for 30–180 minutes at temperatures of 400–600 °C. The fusion is cooled, forming a vitreous product. During fusion, steam pressure of 0.1 to 0.5 bar is maintained in the atmosphere in contact with the fusion. The invention also relates to the polyphosphates produced by this method and to their use.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen sauren Polyphosphaten mit einem Na/P-Verhältnis von 0,3 bis 0,6, einem P₂O₅-Gehalt von über 77 Gew.-%, einem Na₂O-Gehalt von unter 20 % und einem Restwassergehalt von 3 bis 10 %, bei dem man zur Bildung kettenförmiger Polyphosphate mit mittleren Kettenlängen von 10 bis 30 eine wäßrige Lösung der Phosphate eintrocknet und bei Temperaturen von 400 bis 600° 30 bis 180 Minuten aufschmilzt und die Schmelze unter Bildung eines glasigen Produktes abkühlt, wobei während des Schmelzens ein Wasserdampfdruck der mit der Schmelze in Berührung stehenden Atmosphäre von 0,1 bis 0,5 bar aufrechterhalten wird, die nach diesem Verfahren herstellbaren Polyphosphate und ihre Verwendung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Lösliche, saure Polyphosphate und Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft gut lösliche, saure Polyphosphate mit hohem P_2O_5 -Gehalt und Verfahren zu ihrer Herstellung und weiterhin wird eine geeignete Vorrichtung beschrieben, die eine kontinuierliche Arbeitsweise erlaubt.

Unter sauren Polyphosphaten versteht der Fachmann solche, die ein Natrium/Phosphor-Molverhältnis von < 1 , insbesondere $< 0,9$ aufweisen, entsprechend einem Na_2O -Gehalt von < 30 Gew.%, und im festen Zustand üblicherweise noch 2-10 Gew.% Wasser enthalten. Der Wassergehalt beruht im wesentlichen auf dem Vorhandensein von freien Phosphorsäure-Hydroxylgruppen. Zur Charakterisierung dieser durch Ketten- und ringförmige Strukturen gekennzeichnete Phosphate dient ferner der Polymerisationsgrad. Durch den hohen Gehalt an freien Hydroxylgruppen sind die Lösungen dieser Phosphate sehr stark sauer. Diese sauren Gruppen sind grundsätzlich unter Wasseraustritt noch weiter polymerisationsfähig, wobei dann auch Quervernetzung über PO_4 -Tetraeder erfolgt und räumlich vernetzte, wesentlich wasserärmere Strukturen entstehen. Diese Strukturen mit einem geringen Na_2O und Wassergehalt werden dann als Ultraphosphate bezeichnet. Wesentliches Merkmal ist die stark verringerte Lösegeschwindigkeit in Wasser, da die Lösung erst durch Hydrolyse in kleinere Einheiten erfolgt.

Die Bedingungen, unter denen bei Natriumpolyphosphaten mit einem Na/P-Verhältnis $< 0,9$ eine Quervernetzung und damit eine Bildung von Ultraphosphat auftritt sind a) hohe Schmelztemperatur und b) niedriger Wasserdampfdruck (vergl. A. Winkler und E. Thilo, Z. anorg. allg. Chemie 298 S. 302-315 (1959))

Die Beziehungen zwischen der Konstitution von sauren Natriumphosphatgläsern in Abhängigkeit von ihrer chemischen Analyse und den Herstellbedingungen ist weiterhin

von Westman et al., Canadian Journal of Chemistry, Vol. 27, 1959, Seite 1764 bis 1775, dargestellt.

Weiterhin wurde gefunden, daß spezielle Zusammensetzungen von sauren Polyphosphaten bei längerem Tempern ihrer Schmelze in kristalline Produkte umgewandelt werden. So geht eine wäßrige Lösung von $\text{NaH}(\text{PO}_3)_2$ nach Eintrocknen und Schmelzen bei Temperaturen von 400°C und längerem Tempern bei etwa 300°C in einen kristallinen Feststoff über, von dem angenommen wird, daß er ein cyclisches Trimetaphosphat darstellt. Das Produkt ist sehr langsam in Wasser löslich. Eine Mischung, die der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$ entspricht, läßt sich bei 300°C in faserige Kristalle überführen, die in Wasser schwer löslich sind, welche nach dem Röntgenspektrum langkettige Polyphosphate beinhalten (vergl. Griffith, ACS 1954, S 5892).

Eine weitere kristalline Form entspricht der Formel $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$, welche durch Erhitzen auf 600°C und Tempern bei 350°C in 12 Stunden erhalten werden kann. Auch dieses Produkt ist unlöslich in Wasser (Griffith, ACS 1956, S. 3867-3870 und US-P 2,774,672).

In der DE 4128124 C2 werden saure Polyphosphate als Zusatzstoff bzw. als Schmelzsalz für die Zubereitung von Käse beschrieben. Diese Polyphosphate werden aus Mononatriumphosphat und Phosphorsäure oder Natronlauge und Phosphorsäure in geeigneten Mischungsverhältnissen direkt durch Schmelzen bei 400°C bis 500°C , bei Verweilzeiten von 20 min bis 2 Stunden hergestellt, wobei die Zusammensetzung des Endprodukts durch Schmelztemperatur, Verweilzeit und Na/P-Verhältnis bestimmt wird. Für die allgemeinen Herstellbedingungen wird auf die obige US-P 2,774,672 verwiesen. Diese Polyphosphate sollen stabilisierende und konservierende Eigenschaften aufweisen. Der P_2O_5 -Gehalt beträgt zwischen 73 und 77 Gew.%, der Na_2O -Gehalt beträgt zwischen 20 und 25% und der Restwassergehalt 2 bis 3 Gew.%. Das Na/P-Verhältnis beträgt somit zwischen 0,6 und 0,8. Die Löslichkeit solcher Produkte beträgt etwa 90 Minuten, was für die beabsichtigte Verwendung als Schmelzsalz und Stabilisierungsmittel

tel unter anderem in der Käseindustrie zu langsam ist. Wegen der notwendigen verarbeitungszeiten wären Lösezeiten von unter 30 Minuten, vorzugsweise unter 20 Minuten, wünschenswert.

Für die Anwendung als Nahrungsmittelphosphate, unter anderem für die Schmelzkäseherstellung, müssen solche Polyphosphate eine Reihe von Eigenschaften bzw. Funktionen aufweisen:

- a) es müssen feste, gut handhabbare Pulver sein, die
- b) eine hohe Löslichkeit, insbesondere eine Zeit bis zur Auflösung in Wasser von unter 30, vorzugsweise unter 20 Minuten aufweisen,
- c) ein gutes Komplexierungsvermögen für Erdalkalimetalle, insbesondere Calcium und Magnesium,
- d) eine gute Pufferwirkung im sauren Bereich insbesondere für eine Anwendung beispielsweise in Salatdressings und Mayonnaisen,
- e) eine konservierende Wirkung (ausgedrückt in der Keimzahlreduktion pro Volumen und Menge) auch während der Lagerzeit des fertigen Käses,
- f) eine stabilisierende Wirkung gegenüber anderen Zusatzstoffen, insbesondere Vitamin C zeigen.

Gemäß der DE 4128124 C2 wurden für diesen Zweck bisher schwach saure Polyphosphate mit einem Na/P-Verhältnis von 0,8 bis 0,6 verwendet, welche jedoch kein ausreichendes Löseverhalten zeigen. Aufgrund des bisher Dargelegten läßt sich schließen, daß der Anteil von Ultraphosphat für eine schnelle Löslichkeit zu hoch ist.

Es stellte sich daher die Aufgabe, feste, lösliche und saure Polyphosphate mit geringem Anteil vernetzter Strukturen (Ultraphosphat) zu finden sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß stark saure Polyphosphate (1%ige Lösung $\text{pH} < 2$!) mit einem Na/P-Verhältnis von 0,3-0,6 unter geeigneten Bedingungen in eine mittellangkettige Form mit etwa 10 bis 30, vorzugsweise 20 bis 30 PO_3 -Einheiten überführt werden können, welche nur in geringem Maße die literaturbekannte Vernetzung aufweisen und auch nicht die aus der Literatur vorbeschriebene Ring- oder Methaphosphatstruktur des $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3)_4$ haben.(s.o.)

Diese mittellangen Ketten weisen überraschenderweise eine sehr große Lösungsgeschwindigkeit auf, wobei in günstigen Fällen Lösungszeiten für 10 Gew.-% von etwa 10 Minuten erreicht werden. Durch die kettenförmige Struktur ist ein Großteil der sauren Gruppen blockiert, so daß diese Polymeren wesentlich weniger sauer sind als es dem analytischen Gehalt an Phosphorsäure entspricht. Die Verbindungen sind jedoch imstande langsam zu hydrolysieren und insoweit eine starke Pufferwirkung auszuüben. Andererseits ist die polymere Struktur imstande zweiwertige Ionen, insbesondere Magnesium- und Calciumionen zu komplexieren und damit ihre Ausfällung als schwer lösliche Phosphate zu verhindern. Weiterhin erweisen sich diese Polyphosphate als überraschend gute Stabilisierungsmittel. Sie zeigen auch gegenüber Bakterien und insbesondere Pilzen eine leicht mikrobiocide Wirkung

Im Gegensatz zu früheren Verfahren, bei denen die Kettenlänge von Polyphosphaten mühsam durch Endgruppentitration bestimmt werden mußte, lassen sich mit modernen ^{31}P -NMR-Verfahren Kettenlängen und Vernetzungsgrad von Polyphosphaten sehr einfach bestimmen, in dem man das Polyphosphat in Deuteriumoxid löst und während oder kurz nach dem Lösevorgang, d.h. bevor eine merkliche Hydrolyse einsetzt und das Ergebnis verfälscht, die Resonanzsignale der verschiedenen Phosphatgruppen aufnimmt. Endständige Phosphatgruppen haben eine Resonanz bei -6 bis -12 ppm, mittelständige Phosphatgruppen in der Kette eine Resonanzfrequenz von -18 bis -24 ppm, cyclische Phosphate eine Resonanz bei -23 (Trimetaphosphat) oder -21 ppm

(Tetrametaphosphat). Das Signal der freien Orthophosphate wird unter diesen Umständen bei 0 ± 2 ppm, je nach Acidität gefunden.

Der Wassergehalt der Produkte, den in diesem Fall überwiegend gebundenes Wasser bestimmt, wird üblicherweise durch Bestimmung des Glühverlustes bei 600 bis 800 °C bestimmt, wobei bei den Bestimmungen jeweils Zinkoxid zugegeben wird, um bei sauren Polyphosphaten P_2O_5 -Verluste zu vermeiden.

Zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit wurde ein Trübungsphotometer der Firma Dr. Lange, Modell LTP5 sowie ein Rührwerk der Firma Heidolph, Modell RZR - 2000 (mit Drehzahlmesser) mit einem KPG-Blattrührer für 50 ml Kolben der Glaswerke Wertheim Nr. 3.855 verwendet.

Für die Durchführung der Untersuchung werden jeweils 5 g des Polyphosphats in einer Meßküvette des Photometers mit 45 ml Wasser versetzt und mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 500 min^{-1} gerührt. Nach den vorgesehenen Meßzeiten (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 und 60 Minuten) wird der Rührer entfernt und die Trübung gemessen, wobei dieser Vorgang möglichst schnell verlaufen soll, um ein Absetzen des Phosphats weitgehend zu vermeiden.

Die gemessene Trübung in TE/F wird nach folgendem Schema visuell beurteilt:

- 1 - 2 TE/F = klar
- 2 - 10 TE/F = opal
- 10 - 15 TE/F = schwach trüb
- 15 - 20 TE/F = trüb
- > 20 TE/F = stark trüb

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte erfolgt durch Vortrocknen einer wäßrigen Lösung aus Phosphorsäure und Natriumphosphat bzw. Natronlauge in einem Natrium/Phosphor-Verhältnis von 0,3 bis 0,6 bis zu einem Wassergehalt von ca. 20 % und Schmelzen durch langsame Erhitzung dieser Mischung in einem geeigneten Ofen auf Temperaturen von 400 bis 600°, während einer Zeit von 60 bis 120 Minuten. Durch Überleiten von entsprechend befeuchteter Luft bei kontinuierlichen Prozessen oder durch Anpassen der zu verdampfenden Wassermenge an das Ofenvolumen, beispielsweise bei einem Muffelofen, wird als weiterer Parameter der Wasserdampfdruck über der Schmelze auf 0,1 - 0,5 bar eingestellt.

Die Schmelze wird nach einer kurzen Abkühlphase in einer wasserfreien Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt, und auf Pulverfeinheit vermahlen. Produkte mit einem Na/P- Verhältnis von unter 0,3 lassen sich nicht mehr vermahlen bzw. verfestigen sich nicht mehr bei Raumtemperatur.

Aus den folgenden Versuchen läßt sich entnehmen, daß die gewünschten kettenförmigen Produkte mit durchschnittlichen Kettenlängen von 10 bis 30, welche eine Lösungsgeschwindigkeit von bis zu 20 Minuten aufweisen, bei Schmelztemperaturen von 400 bis 550 °C und Verweilzeiten von 60 bis 120 Minuten erreicht werden. Bei Temperaturen über 550° und Reaktionszeiten über 180 Minuten steigt die Kettenlänge auf über 30 an, womit die Lösungsgeschwindigkeit und auch der zyklische Phosphatanteil stark zunehmen, so daß solche Produkte für den erfindungsgemäßen Zweck wenig geeignet sind. Eine optimale Einstellung von Kettenlängen im Bereich von ungefähr 20 bis 25 läßt sich durch Einstellen des Wasserdampfdrucks oberhalb der Schmelze auf 0,2 bis 0,3 bar erreichen.

Beispiel 1

Ermittlung der Reaktionstemperatur

In einem Muffelofen (Heraeus Typ MR 70 E), der auf Temperaturen von 400 bis 800° aufgeheizt werden kann, werden in Platinschalen jeweils eine Lösung aus 131,6 g NaH_2PO_4 (1,1 Mol)

114,4 g H_3PO_4 (technisch 82,2 %ig $\approx 0,96$ Mol) und

39,5 g Wasser (2,2 Mol)

als Lösung eingesetzt und langsam aufgewärmt, so daß ein Verspritzen der Lösung vermieden wird. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle 1

Ansatz	Parameter		Analytik							
	Zeit	Temp	P_2O_5	Glüh-verlust	pH	NMR	Hygros-kopizität nach		Smp	Lösege-schwin-digkeit 20 min
	[min]	[°C]					5h	24h		
			[%]	[%]		n	[%]	[%]	[°C]	[TE/F]
Versuch 1	60	400	74,89	9,7	1,9	3,2	3,38	9,22		
Versuch 2	120	400	73,82	9,8	1,9	5,0	3,76		105-115	0,7
Versuch 3	120	500	78,00	4,7	1,9	29,0	1,90	7,81	175-185	1,0
Versuch 4	120	600	79,80	4,0	1,8	42,0	1,51	5,77	190-200	4,8

Tabelle 2

Ansatz	Parameter		IC-Analyse							
	Zeit	Temp								
	[min]	[°C]	P1 [%]	P2 [%]	P3 [%]	P4 [%]	P5-P10 [%]	P11-P50 [%]	>P50 [%]	cycl. P [%]
Versuch 2	120	400	4,6	9,9	6,7	9,0	28,0	14,8		0,9
Versuch 3	120	500	1,0	0,6	0,2	0,8	8,2	42,1	21,4	3,7
Versuch 4	120	600	1,4	0,3	0,2	1,3	12,4	47,2	10,4	5,6

Tabelle 3

Bezeichnung	Reaktionsparameter		P2O5		Glühverlust		NMR		Bemerkung
	Temp.	Zeit	theor.	prak.	theor.	prak.	Ketten- länge	P1	
	°C	min	%	%	%	%	n		
Schmelztemperatur 500°C									
Versuch 5	500	30	74,86	75,29	8,03		5,2	5,0	
Versuch 6	500	60	77,84	78,28	4,37		16,6	2,1	
Versuch 7	500	120	79,05	79,54	2,87	4,70	24,5	1,3	
Versuch 8	500	180	79,48	79,69	2,35		30,0	0,7	
Schmelztemperatur 600°C									
Versuch 9	600	60	79,02	80,12	2,6		30,6	0,7	
Versuch 10	600	120	79,93	79,80	1,8	4,0	42,0	0,6	
Schmelztemperatur 700°C									
Versuch 11	700	30	78,85	79,09	2,8		21,0	1,3	
Versuch 12	700	60	79,51	80,12	2,0		31,6	1,3	
Schmelztemperatur 800°C									
Versuch 13	800	15	78,93	79,11	3,4		27,2	1,1	
Versuch 14	800	30	78,93	80,35	1,9		30,9	0,5	
Versuch 15	800	60	80,84	80,99	1,0		23,1	1,3	

Tabelle 4

Bezeichnung	Trocknung g			Schmelze				Glühverlust	P ₂ O ₅		mittlere Kettenlänge
	Menge vorher g	Menge nachher g	Verlust %	Temp. C	Zeit min	H ₂ O C	WDD ¹ mbar	%	theor. %	prakt. %	NMR-Daten
Vers. 16	278,31	221,36	20,46	500	120	kein	0	2,85	80,60	80,7	31,7
Vers. 17	278,31	221,36	20,46	500	120	50	120	3,47		80,6	25,7
Vers. 18	278,31	221,36	20,46	500	120	80	470	3,63		80,1	23,3

¹ = Wasserdampfdruck

Wie die Tabelle 1 zeigt, ist die Löslichkeit nach 20 Minuten bei Schmelztemperaturen von 400 bis 500° hervorragend. Gleichzeitig steigt, wie zu erwarten, die Hygroskopizität. Mit steigender Temperatur bei gleichem Wasserdampfdruck fällt der Glühverlust, so daß der mittlere Kondensationsgrad und der zyklische Phosphatanteil entsprechend Tabelle 2 zunimmt, mit der Folge, daß die Löslichkeit entsprechend zurückgeht. Die Angabe P1 bis P50 in Tabelle 2 gibt dabei den analytisch bestimmten Anteil der entsprechenden Kettenlängen wieder.

Tabelle 3 zeigt, daß bei sehr langer Verweilzeit bei Temperaturen von 500° oder bei kürzeren Verweilzeiten bei noch höheren Temperaturen die durchschnittliche Kettenlänge stark zunimmt, was sich auch durch die Abnahme des Glühverlustes zeigt. Die entsprechenden, stärker vernetzten Produkte sind nicht mehr ausreichend löslich, um erfindungsgemäß verwendet zu werden.

Beispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde die Einwaage so verändert, daß sich ein $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Molverhältnis von 0,5, entsprechend einer Bruttoformel $\text{NaHP}_2\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ ergibt. Wie die Tabelle 4 zeigt, unterscheiden sich solche Produkte nicht signifikant in ihrer Zusammensetzung von den Produkten gemäß Beispiel 1. Lediglich die Hygroskopizität ist durch die Erhöhung des Säuregrades verstärkt und die Löslichkeit offensichtlich durch zunehmende Quervernetzung etwas verringert.

Beispiel 3

Kontinuierliche Herstellung im Röhrenofen

13,8 kg einer 85 %igen technischen H_3PO_4 Lösung werden in einem Quarzreaktor mit Rührer und Kühlung vorgelegt und 5,9 kg 49,2 %ige Natronlauge so langsam unter Rühren zugefügt, daß die Temperatur unter dem Siedepunkt bleibt. Man erhält 19 kg Phosphatlösung mit einem $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis von 0,533 und einer Dichte von 1,61.

Die vorgenannte Phosphatlösung wird kontinuierlich über eine Membrandosierpumpe, deren Hubvolumen und Taktfrequenz einstellbar ist, in einen Schmelzofen gemäß Figur 1 eingefüllt. Wie man sehen kann, befindet sich in einem Röhrenofen 1 (im aktuellen Fall wurde ein Typ F 500 der Firma Gero, mit einer Gesamtlänge von 750 cm und einer Heizzone von 500 cm verwendet) als Reaktionsbehälter ein Quarzrohr 3 mit einer Länge von 880 cm und einem Durchmesser von 55 cm. In dem Quarzrohr eingelegt befindet sich eine leicht geneigte Schmelzwanne 2, welche aus einem Graphitrundstab ausgefräst ist, welche eine Fläche von 256 cm^2 und ein Volumen von 1024 cm^3 besitzt, welches ggf. durch Einfügen eines Einlegekeils auf 256 cm^3 verringert werden kann (außer Graphit kann auch Siliziumcarbid als Werkstoff verwendet werden, andere keramische Werkstoffe werden von den Phosphatschmelzen teilweise angegriffen). Die

Phosphatlösung wird mit einer Dosiergeschwindigkeit von 300 g/h über Leitung 4 aufgegeben, die hergestellte Schmelze läuft aufgrund der Neigung am Ende der Schmelzwanne 2 über Leitung 5 kontinuierlich ab und wird über eine gekühlte Walze 6 glasartig erstarrt. Das erhaltene Phosphatglas wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Schaber 7 gebrochen und nach Zwischenlagerung in Behälter 8 zu Pulver vermahlen. Die Eingangszone des Quarzrohres 1a wird auf 100° vorgeheizt, die eigentliche Reaktionszone 1b wird auf 650 bis 675° eingestellt, wobei sich Schmelzetemperaturen von 515 bis 560° ergeben. Zur Einstellung des Wasserdampfdruckes wird die Apparatur mit 10 l/min Stickstoffstrom über Leitung 9 kontinuierlich durchströmt, welcher durch Durchleiten durch 60° warmes Wasser im Wäscher 10 auf 150 mbar Wasserdampfdruck eingestellt ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 5 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß optimale Löslichkeiten entsprechend Kettenlängen von ungefähr 20 bis 30 bei Schmelzetemperaturen bis 530° erreicht werden können.

Tabelle 5

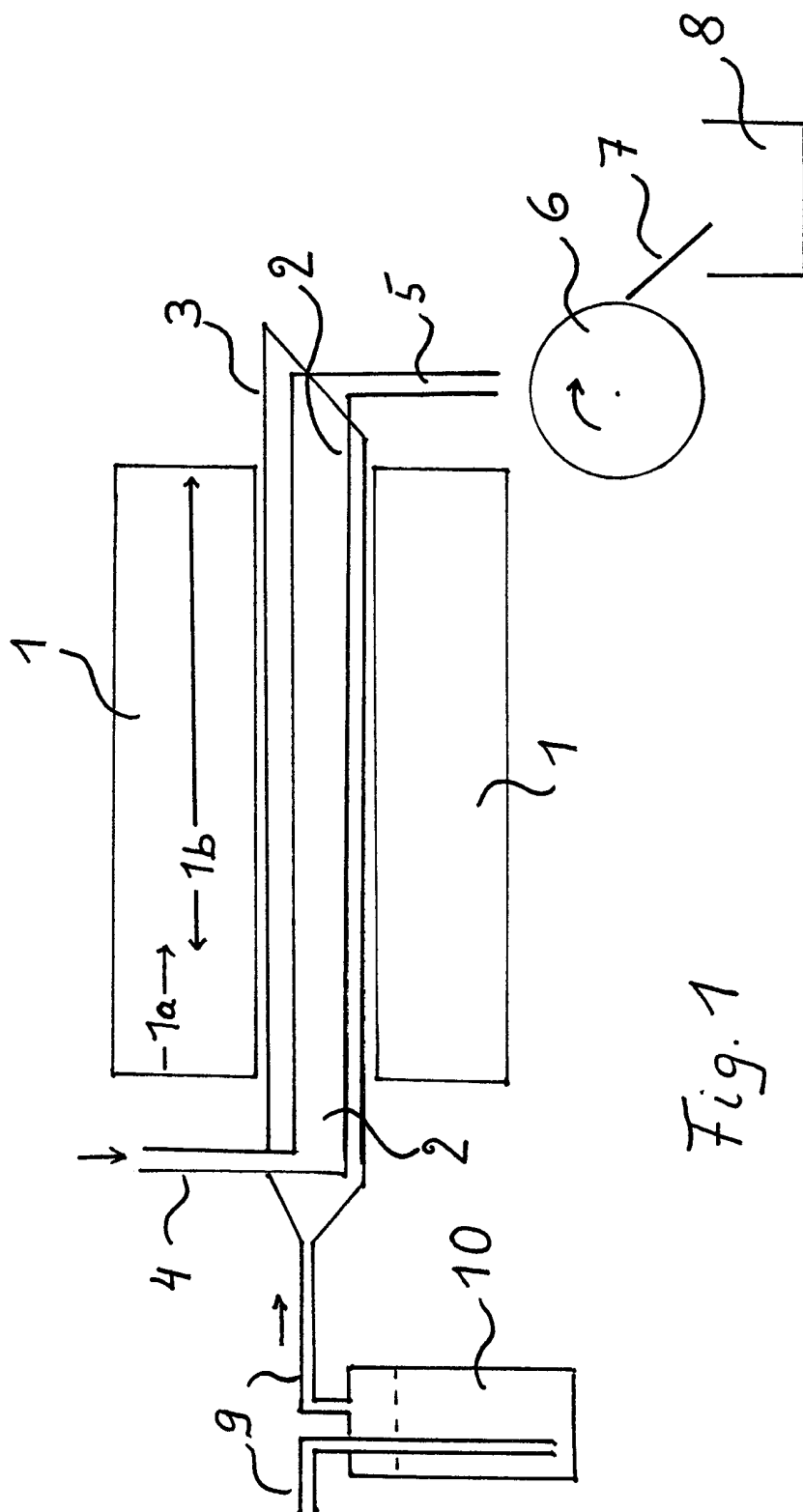
Bezeichnung	Reaktionsparameter				Analytik					
	Temperatur			Dosier- menge	P ₂ O ₅	Löslich- keit 10 %ig	Glüh- verlust	Ketten- länge	pH 1 %ig	Wasser- dampf- druck
	Ofen		Schmel- ze							
	Einstel- lung °C	innen °C								
			°C	g/h	%	min	%	n		mbar
Vers. 1	650	660	515	3000	77,89	10 ¹⁾	5,17	24	1,89	150
Vers. 2	650	665	515	3100	78,50	15 ¹⁾	4,94	27	1,79	
Vers. 3	655	663	520	3100	78,71	15 ¹⁾	4,80	31	1,86	
Vers. 4	660	677	533	3100	78,93	15 ¹⁾	4,49	33	1,88	
Vers. 5	675	702	556	3100	78,6	30 ¹⁾	4,45	38	1,85	

¹⁾ alle opal bis schwach trüb löslich

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von löslichen sauren Polyphosphaten mit einem Na/P-Verhältnis von 0,3 bis 0,6, einem P_2O_5 -Gehalt von über 77 Gew.-%, einem Na_2O -Gehalt von unter 20 % und einem Restwassergehalt von 3 bis 10 %, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Bildung kettenförmiger Polyphosphate mit mittleren Kettenlängen von 10 bis 30 eine wäßrige Lösung der Phosphate eintrocknet und bei Temperaturen von 400 bis 600° 30 bis 180 Minuten aufschmilzt und die Schmelze unter Bildung eines glasigen Produktes abkühlt, wobei während des Schmelzens ein Wasserdampfdruck der mit der Schmelze in Berührung stehenden Atmosphäre von 0,1 bis 0,5 bar aufrechterhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Na/P-Verhältnis $>0,5$ und $<0,6$ ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatlösung durch Mischen von wäßriger Phosphorsäure mit Natriumphosphat oder Natronlauge erzeugt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren kontinuierlich in einem Röhrenofen durchgeführt wird, wobei die Phosphatlösung in einer Schmelzrinne durch den Ofen passiert und der Wasserdampfdruck durch Überleiten eines Inertgases, welches eine entsprechende Menge Wasserdampf enthält, eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schmelztemperatur 450 bis 550° beträgt und die Phosphatketten eine Länge von 20 bis 30 PO₃-Einheiten besitzen.
6. Polyphosphate hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5.
7. Verwendung von Polyphosphaten gemäß Anspruch 6 als Schmelzsalze und Stabilisierungsmittel in Schmelzkäse.
8. Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellen von sauren Polyphosphaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, bestehend aus
 - a) einem Röhrenofen (1) mit
 - b) einer Auskleidung aus einem Quarzrohr (3), in dem
 - c) eine Schmelzwanne (2) mit einer Zuleitung (4) für die Phosphate und Ableitung (5) für die Schmelze der Polyphosphate leicht geneigt um den Fluß der Schmelze zu ermöglichen angebracht ist, und
 - d) eine Wasserdampfung (9) vorgesehen ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die ablaufende Polyphosphatschmelze eine Kühlwalze (6) vorhanden ist und das gebildete Phosphatglas über einen Schaber (7) gebrochen wird und in einen Vorratsbehälter (8) gebracht wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B25/41 A23C19/082

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ELVERS B ET AL: "ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY" 1992, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, PARKINSONISM TREATMENT TO PHOTOELECTRICITY, NR. VOL. A19, ELVERS B; HAWKINS S; SCHULZ G XP002085944 see page 491, right column "Fused phosphates" see page 492, figures 22, 23	1-6, 8, 9
A	DD 125 401 A (VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ) 20 April 1977 see the whole document	1, 8, 9
A	EP 0 108 685 A (CALGON CORP) 16 May 1984 see claims 1-6 see example 1	1, 3, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

27 November 1998

Date of mailing of the international search report

09/12/1998

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03823

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 28 124 A (BENCKISER KNAPSACK LADENBURG) 25 February 1993 cited in the application see the whole document ----	1,7,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8348 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 83-831889 XP002085945 & SU 994 403 A (AS KAZA CHEM SCI) , 9 February 1983 see abstract ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9241 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 92-339313 XP002085946 & SU 1 692 936 A (BELO KIROV TECHN INST) , 23 November 1991 see abstract ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8152 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 81-96425D XP002085947 & SU 814 855 B (BELORUSS KIROV TECHN INS) , 23 March 1981 see abstract ----	1
A	US 2 021 012 A (CAMPBELL R MC CULLOUGH) 12 November 1935 see the whole document ----	8
A	EP 0 351 281 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 January 1990 ----	
A	GB 1 547 993 A (ALBRIGHT & WILSON) 4 July 1979 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03823

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 125401 A	20-04-1977	CS 200402 B	15-09-1980
EP 0108685 A	16-05-1984	JP 59097509 A	05-06-1984
DE 4128124 A	25-02-1993	AT 118979 T	15-03-1995
		AU 659479 B	18-05-1995
		AU 2230392 A	16-03-1993
		DE 59201558 D	06-04-1995
		DK 599857 T	18-04-1995
		WO 9303623 A	04-03-1993
		EP 0599857 A	08-06-1994
		ES 2070007 T	16-05-1995
		JP 2595192 B	26-03-1997
		JP 6505876 T	07-07-1994
		PL 169746 B	30-08-1996
		PL 171223 B	28-03-1997
		US 5478590 A	26-12-1995
US 2021012 A	12-11-1935	NONE	
EP 0351281 A	17-01-1990	FR 2634191 A	19-01-1990
		AU 625599 B	16-07-1992
		AU 3800089 A	18-01-1990
		CA 1335472 A	09-05-1995
		DE 68912434 D	03-03-1994
		DE 68912434 T	07-07-1994
		DK 344789 A	14-01-1990
		ES 2048302 T	16-03-1994
		FI 893389 A,B	14-01-1990
		IE 63086 B	22-03-1995
		IL 90965 A	25-01-1994
		JP 2107513 A	19-04-1990
		JP 2517399 B	24-07-1996
		KR 9510796 B	23-09-1995
		NO 175773 B	29-08-1994
		PT 91139 A,B	08-02-1990
		US 5030430 A	09-07-1991
GB 1547993 A	04-07-1979	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03823

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B25/41 A23C19/082

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ELVERS B ET AL: "ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY" 1992, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, PARKINSONISM TREATMENT TO PHOTOELECTRICITY, NR. VOL. A19, ELVERS B; HAWKINS S; SCHULZ G XP002085944 siehe Seite 491, rechte Spalte "Fused phosphates" siehe Seite 492, Abbildungen 22,23 ---	1-6,8,9
A	DD 125 401 A (VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ) 20. April 1977 siehe das ganze Dokument ---	1,8,9
A	EP 0 108 685 A (CALGON CORP) 16. Mai 1984 siehe Ansprüche 1-6 siehe Beispiel 1 ---	1,3,8
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/12/1998

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 28 124 A (BENCKISER KNAPSACK LADENBURG) 25. Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1,7,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8348 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 83-831889 XP002085945 & SU 994 403 A (AS KAZA CHEM SCI) , 9. Februar 1983 siehe Zusammenfassung ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9241 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 92-339313 XP002085946 & SU 1 692 936 A (BELO KIROV TECHN INST) , 23. November 1991 siehe Zusammenfassung ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8152 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 81-96425D XP002085947 & SU 814 855 B (BELORUSS KIROV TECHN INS) , 23. März 1981 siehe Zusammenfassung ----	1
A	US 2 021 012 A (CAMPBELL R MC CULLOUGH) 12. November 1935 siehe das ganze Dokument ----	8
A	EP 0 351 281 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17. Januar 1990 ----	
A	GB 1 547 993 A (ALBRIGHT & WILSON) 4. Juli 1979 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 125401	A	20-04-1977	CS	200402 B	15-09-1980
EP 0108685	A	16-05-1984	JP	59097509 A	05-06-1984
DE 4128124	A	25-02-1993	AT	118979 T	15-03-1995
			AU	659479 B	18-05-1995
			AU	2230392 A	16-03-1993
			DE	59201558 D	06-04-1995
			DK	599857 T	18-04-1995
			WO	9303623 A	04-03-1993
			EP	0599857 A	08-06-1994
			ES	2070007 T	16-05-1995
			JP	2595192 B	26-03-1997
			JP	6505876 T	07-07-1994
			PL	169746 B	30-08-1996
			PL	171223 B	28-03-1997
			US	5478590 A	26-12-1995
US 2021012	A	12-11-1935	KEINE		
EP 0351281	A	17-01-1990	FR	2634191 A	19-01-1990
			AU	625599 B	16-07-1992
			AU	3800089 A	18-01-1990
			CA	1335472 A	09-05-1995
			DE	68912434 D	03-03-1994
			DE	68912434 T	07-07-1994
			DK	344789 A	14-01-1990
			ES	2048302 T	16-03-1994
			FI	893389 A,B	14-01-1990
			IE	63086 B	22-03-1995
			IL	90965 A	25-01-1994
			JP	2107513 A	19-04-1990
			JP	2517399 B	24-07-1996
			KR	9510796 B	23-09-1995
			NO	175773 B	29-08-1994
			PT	91139 A,B	08-02-1990
			US	5030430 A	09-07-1991
GB 1547993	A	04-07-1979	KEINE		