



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 11 D 3/02
C 11 D 11/00
C 11 D 17/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

641 203

⑳① Gesuchsnummer: 4604/79

⑦③ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑳② Anmeldungsdatum: 17.05.1979

⑳③ Priorität(en): 22.05.1978 DE 2822231

⑦② Erfinder:
Günter Sorbe, Hürth (DE)
Dr. Horst-Dieter Wasel-Nielen, Hürth (DE)
Dr. Joachim Kandler, Erfstadt (DE)

⑳④ Patent erteilt: 15.02.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1984

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Granulaten.**

⑤⑦ Die hergestellten Granulate weisen eine Teilchengröße von 0,15 bis 1,25 mm auf und enthalten

- a) 1 bis 99 Gew.-% eines teilweise oder vollkommen hydratisierten Natriumtripolyphosphates mit einem Mindesthydratwassergehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf den theoretisch möglichen Hydratwassergehalt, und
- b) 99 bis 1 Gew.-% eines wasserunlöslichen Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials der allgemeinen Formel I.

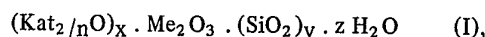
Das Granulat wird hergestellt indem man auf ein inniges pulverförmiges Gemisch aus 1 bis 99 Gew.-% eines wasserfreien Natriumtripolyphosphates mit einem Phase-I-Gehalt von 20 bis 90 %, Rest Phase II und 99 bis 1 Gew.-% eines pulverförmigen, gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltenden Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials der Formel



unter intensivem Durchmischen Wasser in einem feinen Nebel aufsprüht. Das Gemisch granuliert man anschließend. Die eingesetzte Gesamtwassermenge entspricht zumindest der zur Erzielung eines Mindesthydratwassergehaltes von 10 Gew.-% im Natriumtripolyphosphat sowie eines Wassergehaltes im Alumo- bzw. Borosilicationen-

austauschmaterial von 1,8 bis 13,5 Mol Wasser pro Mol Silicat.

Die Substituenten in der Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

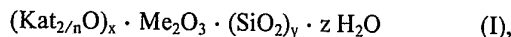


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit einer Teilchengröße von 0,15 bis 1,25 mm, enthaltend

a) 1 bis 99 Gew.-% eines teilweise oder vollkommen hydratisierten Natriumtripolyphosphates mit einem Mindesthydratwassergehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf den theoretisch möglichen Hydratwassergehalt und

b) 99 bis 1 Gew.-% eines wasserunlöslichen Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials der allgemeinen Formel I



in welcher

Kat = ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n,

x = eine Zahl von 0,7–1,5,

Me = Bor oder Aluminium,

y = eine Zahl von 0,8–6 und

z = eine Zahl von 1,8–13,5 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein inniges pulverförmiges Gemisch aus 1 bis 99 Gew.-% eines wasserfreien Natriumtripolyphosphates mit einem Phase-I-Gehalt von 20–90%, Rest Phase II und 99 bis 1 Gew.-% eines pulverförmigen, gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltenden Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials der allgemeinen Formel



in welcher Kat, Me, x und y die genannte Bedeutung haben, unter intensivem Durchmischen Wasser in einem feinen Nebel aufsprüht und das Gemisch granuliert, wobei die eingesetzte Gesamtwassermenge zumindest der zur Erzielung eines Mindesthydratwassergehaltes von 10 Gew.-% im Natriumtripolyphosphat sowie eines Wassergehaltes im Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterial von 1,8 bis 13,5 Mol Wasser pro Mol Silicat entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus 20 bis 80 Gew.-% des wasserfreien Natriumtripolyphosphates und 80 bis 20 Gew.-% des pulverförmigen Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0–50 Gew.-% des wasserfreien Natriumtripolyphosphates aus Phosphorsäure hergestellt wurden, die dem Nassverfahren entstammt, wobei der Rest elektrothermisch hergestellte Phosphorsäure darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserfreie Natriumtripolyphosphat eine Teilchengrößenverteilung nach der Tyler-Standard-Sieb Analysen-Skala besitzt, die folgenden Werten entspricht:

Mesh-Zahl	Siebrückstand
> 35	> 3 Gew.-%
> 100	> 30 Gew.-%

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alumosilicationenaustauschmaterial Zeolithe der Formel $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2]$ sind.

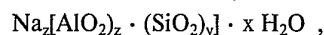
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Sprühwasser 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Granulierung eingesetzten Komponenten, eines Tensids und/oder eines Alkalisalzes eines sauren Orthophosphorsäurealkylesters mit 1 bis 24 C-Atomen im Alkylrest zusetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Sprühwasser enthärtetes Wasser verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus einem teilweise oder vollkommen hydratisierten Natriumtripolyphosphat und einem wasserun-

löslichen Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterial. Die Granulate sind nicht staubend und gut rieselfähig.

Es ist gemäss DE-OS 2422655 bekannt, wasserunlösliches Alumosilicationenaustauschmaterial der allgemeinen Formel



worin z und y ganze Zahlen von wenigstens 6 sind, das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 ist, wobei das Alumosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von etwa 1 Mikron bis etwa 100 Mikron besitzt, als Gerüststoff und wasserenthärtende Komponente in Waschmittelkompositionen zu verwenden.

Die Herstellung derartiger Waschmittelkomponenten kann beispielsweise durch einfaches Zumischen des Alumosilicationenaustauschmaterials zu einem Gemisch der übrigen Waschmittelkomponenten erfolgen. Diese Verfahrensweise besitzt den Nachteil, dass das sehr feinteilige Ionenaustauschmaterial in dem größeren Gemisch der übrigen Waschmittelkomponenten sedimentiert und somit eine unerwünschte Entmischung der Waschmittelkomposition eintritt.

Alternativ zu vorerwähnter Verfahrensweise kann auch eine wässrige Aufschlämmung des Ionenaustauschmaterials, welche weitere Waschmittelkomponenten gelöst enthält, in einem Turm sprühgetrocknet werden, um eine körnige Zusammensetzung des anfallenden Waschmittels zu erhalten. Es hat sich gezeigt, dass die dabei erzielbaren Durchsatzmengen durch die Sprühdüse des Turmes unbefriedigend sind. Zur Vermeidung dieses Nachteils wird deshalb in der DE-OS 2529685 vorgeschlagen, wenigstens einen Teil der in die Waschmittelkomposition einzubringenden Menge des Ionenaustauschmaterials während der Zerstäubungstrocknung des wässrigen Ansatzes der übrigen Waschmittelbestandteile in den Trocknungsturm separat mit Luft einzublasen, wobei das Einblasen vorzugsweise in der nächsten Umgebung der Zerstäubungsdüsen erfolgen soll, da an dieser Stelle die Partikel des zerstäubenden Ansatzes noch feucht sind und deshalb mit dem feinteiligen Ionenaustauschmaterial agglomerieren. Diese Arbeitsweise, die bekanntlich einen hohen Energiebedarf erfordert, führt jedoch zu keinem Waschmittel mit guter Rieselfähigkeit, einheitlicher Kornstruktur und einem möglichst geringen Anteil staubförmiger Partikel.

Es wurde nunmehr gefunden, dass man Ionenaustauschmaterial enthaltende nichtstaubende Waschmittel mit einheitlicher Teilchengröße und guter Rieselfähigkeit und Lagerstabilität durch mechanisches Mischen der Waschmittelkomponenten herstellen kann, wenn man das feinteilige Ionenaustauschmaterial vor der Herstellung des Waschmittels zusammen mit wasserfreiem Natriumtripolyphosphat und Wasser zu einem Granulat verarbeitet und dieses Granulat mit den übrigen Waschmittelkomponenten mischt. Zur Erzielung eines Granulates mit weitgehend einheitlicher Teilchengröße ist es dabei wichtig, dass das wasserfreie Natriumtripolyphosphat einen bestimmten Phase-I-Gehalt aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit einer Teilchengröße von 0,15 bis 1,25 mm, enthaltend.

a) 1 bis 99 Gew.-% eines teilweise oder vollkommen hydratisierten Natriumtripolyphosphates mit einem Mindesthydratwassergehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf den theoretisch möglichen Hydratwassergehalt und

b) 99 bis 1 Gew.-% eines wasserunlöslichen Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials der allgemeinen Formel I



in welcher Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7–1,5 Me Bor oder Aluminium, y eine Zahl von 0,8–6 und z eine Zahl von 1,8–13,5 ist.

Die Teilchengrößenverteilung im Granulat entspricht nach der Tyler-Standard-Siebanalysen-Skala folgenden Werten:

Mesh-Zahl	Siebrückstand
> 12	> 2 Gew.-%
> 16	> 5 Gew.-%
> 20	> 10 Gew.-%
> 35	> 40 Gew.-%
> 100	> 80 Gew.-%
< 100	< 10 Gew.-%

Vorzugsweise besteht das erfindungsgemässe Granulat aus 20 bis 80 Gew.-% des teilweise oder vollkommen hydratisierten Natriumtripolyphosphates und 80 bis 20 Gew.-% des Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials.

Das zur Herstellung des erfindungsgemässen Granulates erforderliche wasserfreie Natriumtripolyphosphat kann zu Null bis 50 Gew.-% auf einer Phosphorsäure basieren, die dem Nassverfahren entstammt, wobei die restliche Phosphorsäure elektrothermischen Ursprungs ist. Das wasserfreie Natriumtripolyphosphat besitzt nach der Tyler-Standard-Siebanalysen-Skala bevorzugt eine Teilchengrößenverteilung wie folgt:

Mesh-Zahl	Siebrückstand
> 35	> 3 Gew.-%
> 100	> 30 Gew.-%

und das Alumosilicationenaustauschmaterial kann beispielsweise ein Zeolith vom Typ A der Formel $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}]$ sein.

Das erfindungsgemässe Granulat kann gegebenenfalls auch weitere Zusätze in Form von wasserlöslichen Tensiden und/oder Alkalisalzen saurer Orthophosphorsäurealkylester mit 1 bis 24 C-Atomen im Alkylrest in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, enthalten.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der genannten Granulate ist dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein inniges pulverförmiges Gemisch aus 1 bis 99 Gew.-% eines wasserfreien Natriumtripolyphosphates mit einem Phase-I-Gehalt von 20–90%, Rest Phase II und 99 bis 1 Gew.-% eines pulverförmigen, gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltenden Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials der allgemeinen Formel $(\text{Kat}_{2/n}\text{O})_x \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y$, in welcher Kat, Me, x und y die genannte Bedeutung haben, unter intensivem weiteren Durchmischen Wasser in einem feinen Nebel aufsprüht und das Gemisch granuliert, wobei die eingesetzte Gesamtwassermenge zumindest der zur Erzielung eines Mindesthydratwassergehaltes von 10 Gew.-% im Natriumtripolyphosphat sowie eines Wassergehaltes im Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterial von 1,8 bis 13,5 Mol Wasser pro Mol Silicat entspricht.

Das mit Wasser zu besprühende pulverförmige Gemisch besteht vorzugsweise aus 20 bis 80 Gew.-% des wasserfreien Natriumtripolyphosphates und 80 bis 20 Gew.-% des Alumo- bzw. Borosilicationenaustauschmaterials, wobei das wasserfreie Natriumtripolyphosphat bevorzugt eine Teilchengrößenverteilung nach der Tyler-Standard-Siebanalysen-Skala besitzt, die folgenden Werten entspricht:

Mesh-Zahl	Siebrückstand
> 35	> 3 Gew.-%
> 100	> 30 Gew.-%

und das Alumosilicationenaustauschmaterial ein Zeolith der Formel $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2]$ sein kann.

Dabei können in dem Sprühwasser 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Granulierung eingesetzten Komponenten, eines Tensids und/oder eines Alkalisalzes eines sauren Orthophosphorsäurealkylesters mit 1 bis 24 C-Atomen im Alkylrest, gelöst sein. Durch vorgenannte Zusätze wird der Granulierungsprozess begünstigt. Um das Kalkbindevermögen des Ionenaustauschmaterials nicht zu vermindern, ist es zweckmässig, enthärtetes Wasser als Sprühwasser einzusetzen.

Die Durchführung des Verfahrens der Erfindung kann in der Praxis beispielsweise derart erfolgen, dass man in einem Freifallmischer das wasserfreie Natriumtripolyphosphat mit dem Ionenaustauschmaterial zunächst trocken mischt und bei laufendem Mischwerk auf das Gemisch über eine Einstoff- oder Zweistoffdüse die erforderliche Menge Wasser in einer bestimmten Aufgabezeit aufdüst. Durch den Aufsprühprozess wird erreicht, dass die einzelnen Teilchen des Ionenaustauschmaterials mit dem Natriumtripolyphosphat ein stabiles Granulat Korn mit guten Rieseigenschaften bilden.

Obwohl es aus der DE-OS 2021 528 bekannt ist, Granulate aus Natriumtripolyphosphat und Natriumtriloltriacetat durch Aufsprühen von Wasser auf das trockene Gemisch der wasserfreien Komponenten, wobei letztere während des Aufsprühens ständig in Bewegung gehalten werden, herzustellen, ist diese Arbeitsweise nicht zur Granulierung der erfindungsgemässen Granulatkomponenten geeignet, da das hierbei anfallende Granulat infolge zu schneller Hydratisierung der Phosphatkomponente zu unerwünscht grossen Granularteilchen führt.

Ein nach dem Verfahren der Erfindung hergestelltes Granulat ist nicht staubend und erfüllt aufgrund der Siebanalyse und des Schüttgewichtes die Anforderungen, die für die Weiterverarbeitung in Waschmittelkompositionen durch mechanisches Mischen der trockenen Waschmittelkomponenten vorgegeben sind.

Der Gegenstand der Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sich jedoch auf die Beispiele zu beschränken. In den Beispielen wurde als Alumosilicationenaustauschmaterial ein wasserfreier Zeolith vom Typ A der Formel $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2]$ eingesetzt, der gemäss der Sedimentationsanalyse nach Andreasen in bezug auf die Teilchengrößenverteilung nachstehende Durchschnittswerte besass:

15 µm	97–99%
10 µm	94–97%
1 µm	1–5%

Hieraus ergibt sich ein mittlerer Teilchendurchmesser von 3–5 µm.

Weiterhin wurden als Phosphatkomponente wasserfreie Natriumtripolyphosphate (NTPP) mit folgenden mittleren Phase-I-Gehalten und Teilchengrößen verwendet.

Phase-I-Gehalt des NTPP	Teilchengrösse des NTPP nach Tyler-Standard-Siebanalysen-Skala
15%	> 35 Mesh 1 Gew.-%
15%	> 100 Mesh 25 Gew.-%
25%	> 35 Mesh 5 Gew.-%
25%	> 100 Mesh 60 Gew.-%
50%	> 35 Mesh 10 Gew.-%
50%	> 100 Mesh 80 Gew.-%
75%	> 35 Mesh 15 Gew.-%
75%	> 100 Mesh 85 Gew.-%

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem Freifallmischer wurden 45 kg wasserfreies Natriumtripolyphosphat (NTPP) mit einem Phase-I-Gehalt von 10–20% (Mittelwert 15%) mit 45 kg wasserfreiem Zeolith A innig gemischt. Anschliessend wurden auf das Gemisch 10 kg Wasser mit Hilfe einer Zweistoffdüse innerhalb von 20 Minuten aufgesprüht, wobei während des Aufsprühens das Gemisch in ständiger Bewegung gehalten wurde. Die Siebanalyse des erhaltenen Granulates sowie des zur Granulierung eingesetzten wasserfreien Natriumtripolyphosphates ergab die nachfolgend dargestellten Werte:

Mesh-Zahl	Siebanalyse	
	NTPP	Granulat
> 12		1,3 Gew.-%
> 16		2,1 Gew.-%
> 20		3,2 Gew.-%
> 35	1 Gew.-%	10,1 Gew.-%
> 100	25 Gew.-%	49,6 Gew.-%
< 100		49,1 Gew.-%

Das Granulat besass ein Schüttgewicht von 680 g/Liter.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch das wasserfreie Natriumtripolyphosphat einen Phase-I-Gehalt von 20–30 % (Mittelwert 25%) besass. Die Siebanalyse des erhaltenen Granulates sowie des zur Granulierung eingesetzten wasserfreien Natriumtripolyphosphates ergab die nachfolgend dargestellten Werte:

Mesh-Zahl	Siebanalyse	
	NTPP	Granulat
> 12		3,6 Gew.-%
> 16		11,0 Gew.-%
> 20		19,4 Gew.-%
> 35	5 Gew.-%	65,6 Gew.-%
> 65		91,7 Gew.-%
> 100	60 Gew.-%	97,5 Gew.-%
< 100		2,5 Gew.-%

Das Granulat besass ein Schüttgewicht von 560 g/Liter.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch das wasserfreie Natriumtripolyphosphat einen Phase-I-Gehalt von 40–60% (Mittelwert 50%) besass. Die Siebanalyse des erhaltenen Granulates sowie des zur Granulierung eingesetzten wasserfreien Natriumtripolyphosphates ergab die nachfolgend dargestellten Werte:

Mesh-Zahl	Siebanalyse	
	NTPP	Granulat
> 12		12,4 Gew.-%
> 16		17,5 Gew.-%
> 20		25,0 Gew.-%
> 35	10 Gew.-%	86,5 Gew.-%
> 65		99,0 Gew.-%
> 100	80 Gew.-%	99,6 Gew.-%
< 100		0,3 Gew.-%

Das Granulat besass ein Schüttgewicht von 480 g/Liter.

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch das wasserfreie Natriumtripolyphosphat einen Phase-I-Gehalt von 70–80% (Mittelwert: 75%) besass. Die Siebanalyse des erhaltenen Granulates sowie des zur Granulierung eingesetzten wasserfreien Natriumtripolyphosphates ergab die nachfolgend dargestellten Werte:

Mesh-Zahl	Siebanalyse	
	NTPP	Granulat
> 12		13,4 Gew.-%
> 16		20,5 Gew.-%
> 20		29,1 Gew.-%
> 35	15 Gew.-%	90,4 Gew.-%
> 65		98,9 Gew.-%
> 100	85 Gew.-%	99,8 Gew.-%
< 100		0,1 Gew.-%

Das Granulat besass ein Schüttgewicht von 395 g/Liter.

Die Ergebnisse der Siebanalysen in den Beispielen 2 bis 4 zeigen, dass die erfindungsgemässen Granulate einen geringeren Staubanteil besitzen als das Granulat des Vergleichsbeispiels 1. Die erfindungsgemässen Granulate erwiesen sich ausserdem als lagerstabil und gut rieselfähig und liessen sich ohne Schwierigkeiten in Waschmittelkompositionen einarbeiten.