



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 061 599
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82101655.7

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 3/12**
C 11 D 3/06

(22) Anmeldetag: 04.03.82

(30) Priorität: 21.03.81 DE 3111236

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

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

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

(72) Erfinder: Sorbe, Günter
Kornurring 4
D-5030 Hürth(DE)

(72) Erfinder: Kandler, Joachim, Dr.
Amselweg 10
D-5042 Erftstadt(DE)

(54) Granulat aus Alkalialuminiumsilikat und Pentanatriumtriphosphat sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Granulat mit einer Teilchengröße von im wesentlichen etwa 0,2 - 2 mm, welches aus

- a) etwa 2 - 95 Gew% eines teilweise oder vollkommen hydratisierten Pentanatriumtriphosphates,
- b) weniger als 3 Gew% eines Ammoniumpolyphosphates und dem Rest
- c) in Form eines wasserunlöslichen Aluminiumsilikationenaustauschmaterials.

besteht.

EP 0 061 599 A1

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT

HOE 81/H 009

5 Granulat aus Alkalialuminiumsilikat und Penta-
natriumtriphosphat sowie Verfahren zu dessen
Herstellung

10 Alkalialuminiumsilikate, besonders kristalline oder amorphe
Zeolithe, gewinnen als Waschmittelgerüststoffe zunehmend
an Bedeutung. Diese Gerüststoffe erreichen allerdings
erst in Kombination mit anderen Komplexbildnern für zwei-
15 wertige Kationen wie z.B. Pentanatriumtriphosphat, kurz
NTPP genannt, optimale Wascheigenschaften. Da Alkalialu-
miniumsilikate feinpulvrig sind, besteht ein großes In-
teresse an nicht staubenden, gut rieselfähigen Granulaten,
die sowohl Alkalialuminiumsilikate als auch NTPP enthalten.
20 Diese können dann den übrigen Waschmittelkomponenten ohne
Staubbildung trocken zugemischt werden, wobei auch eine
Hydrolyse des Triphosphats vermieden wird.

Es wurden bereits mehrfach Anstrengungen unternommen,
25 Alkalialuminiumsilikate, vor allem Zeolithe, zusammen mit
Alkalipolyphosphaten zu granulieren. So wird beispiels-
weise in der DE-OS 27 14 604 ein Granulat beschrieben, das
aus ionenaustauschendem Alkalialuminiumsilikat, einem
hochpolymeren Phosphat mit einem P_2O_5 -Gehalt von 64 - 69 %,
30 sowie Pentanatriumtriphosphat besteht. Das Hochpolymere
Phosphat wird hierbei in Form von Alkalisalzen und in einer
Menge von mindestens 5 Gew%, bezogen auf das eingesetzte
Alkalialuminiumsilikat, in Pulverform dem Granulierge-
misch zugesetzt. Anschließend wird das Gemisch in Gegenwart
35 von Wasser granuliert. Dieses Verfahren hat den Nachteil,
daß das Wasser vom NTPP so schnell gebunden wird, daß es

nicht mehr in der Lage ist, genügend Polymerphosphat zur besseren Granulierung zu lösen. Daher benötigt man entweder größere Mengen Polymerphosphat und längere Verweilzeiten, oder man muß mehr Wasser zusetzen, was dazu führt, daß man das Granulat anschließend bei 50°C nachtrocknen muß.

In der DE-OS 27 56 732 ist ein Granulat beschrieben, das ebenfalls aus Alkalialuminiumsilikat und einem teilweise oder vollkommen hydratisierten Alkalipolyphosphat besteht. Die Herstellung dieses Granulates erfolgt durch Aufsprühen von Wasser in feinen Nebeln auf das Pulvergemisch der Granulatkomponenten, wobei pro Minute höchstens 10 % der Gesamtwassermenge zugegeben werden dürfen, da sonst zu große Granulatteilchen neben hohem Staubanteil erhalten werden. Dieses Verfahren birgt somit die Gefahr, daß ein Granulat mit sehr breitem Kornspektrum erzeugt wird, das nachträglich noch gesiebt werden muß.

Weiterhin ist es gemäß DE-OS 27 36 903 bekannt, Zeolithteilchen mit Wasser und Stärke als Bindemittel zu granulieren. Dabei können auch bestimmte Anteile von NTPP mitgranuliert werden. Die Verwendung von Stärke oder ähnlichen Stoffen als Bindemittel bedeutet jedoch, daß ein für den Waschprozeß nutzlose Substanz in das Granulat eingebracht wird.

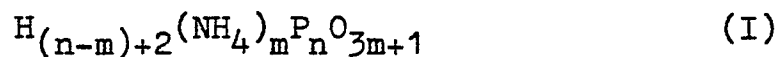
Schließlich wird in der DE-OS 28 22 231 ein Granulat aus hydratisiertem Pentanatriumtriphosphat und wasserunlöslichem Aluminosilicationenaustauschmaterial beschrieben. Dieses wird ebenfalls durch Aufsprühen von Wasser auf das Pulvergemisch hergestellt, wobei die eingesetzte Gesamtwassermenge zumindest der zur Erzielung eines Mindesthydratwassergehaltes von etwa 10 Gew% im Natriumtripolyphosphat sowie eines Wassergehaltes im Aluminosilicationenaustauschmaterial von 1,8 bis 13,5 Mol Wasser pro Mol Aluminosilicat

entspricht. Die Festigkeit der hierbei erhaltenen Granulat-
teilchen läßt sich noch , wie im folgenden anhand der Er-
findung gezeigt wird, verbessern.

5 Es wurde nunmehr gefunden, daß die Nachteile der bekannten
Granulate und deren Herstellungsverfahren vermieden werden
können, wenn man zur Granulierung eines wasserunlöslichen
Alumosilikats und Pentanatriumtriphosphat eine verdünnte
wäßrige Lösung eines Ammoniumpolyphosphates als Bindemittel
10 einsetzt.

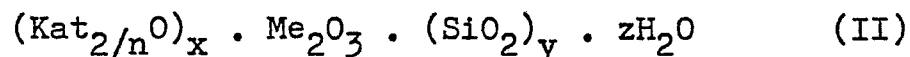
Somit betrifft der Gegenstand der Erfindung ein Granulat
mit einer Teilchengröße von im wesentlichen etwa 0,2 - 2-mm,
bestehend aus

- 15 a) etwa 2 - 95 Gew% eines teilweise oder vollkommen hydrati-
sierten Pentanatriumtriphosphates,
- b) weniger als 3 Gew% eines Ammoniumpolyphosphates der all-
gemeinen Formel (I)
- 20



25 in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von
100 bis 1000, m eine ganze Zahl bis maximal n+2 bedeu-
tet und m/n einen Wert von etwa 1 darstellt und dem
Rest

- c) in Form eines wasserunlöslichen Aluminiumsilikationen-
austauschmaterials der allgemeinen Formel (II)
- 30



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

Gemäß einer bevorzugten Granulatkomposition beträgt der Anteil des teilweise oder vollkommen hydratisierten Pentanatriumtriphosphates 30 - 70 Gew% und der Anteil des Ammoniumpolyphosphates 0,03 bis 1,6 Gew%. Hierbei liegen mindestens 10 Gew% des Pentanatriumtriphosphates als Hexahydrat und mindestens 30 Gew% des Aluminiumsilikates als Hydrat mit höchstens 13,5 Mol Wasser pro Mol Aluminiumsilikat vor.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Granulats sprüht man vorzugsweise auf ein inniges pulverförmiges Gemisch aus etwa 1 bis 99 Gew% eines wasserfreien oder gegebenenfalls höchstens 5 Gew% Wasser enthaltenden Natriumtripolyphosphates und etwa 99 bis 1 Gew% eines pulverförmigen, wasserfreien oder gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltenden Alumosilicationenaustauschmaterials 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 Durchmischen eine wäßrige, 0,5 - 20 gewichts%ige Lösung eines Ammoniumpolyphosphates der allgemeinen Formel I in einem feinen Nebel auf und granuliert das Gemisch unter teilweise oder vollkommener Hydratisierung des Pentanatriumtriphosphates bzw. des Alumosilicationenaustauschmaterials.

Das pulverförmige Gemisch kann dabei aus 30 bis 70 Gew% des Natriumtripolyphosphates und 70 bis 30 Gew% des Alumosilicates bestehen, wobei letzteres beispielsweise ein Zeolith 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 kann.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn im fertigen Granulat mindestens 10 Gew% des Pentanatriumtriphosphates als Hexahydrat und mindestens 30 Gew% des Alumosilicates als Hydrat mit höchstens 13,5 Mol Wasser pro Mol Alumosilikat vorliegen. Das Besprühen des Gemisches erfolgt im allgemeinen mit einer wäßrigen 1 - 10 gewichts%igen Lösung von Ammoniumpolyphosphat.

Im einzelnen ist zum Verfahren der Erfindung noch folgendes zu bemerken:

Als Natriumtriphosphat kann sowohl ein feingemahlenes Produkt, das beispielsweise maximal 2 % einer Kornfraktion über 0,4 mm besitzt, als auch ein gröberes Produkt, dessen Anteil $>0,15$ mm mindestens 70 % beträgt, eingesetzt werden. Die Verteilung der Modifikationen I und II im NTPP ist variabel, jedoch werden schneller hydratisierende Typen mit einem Gehalt an Modifikation I von 20 - 60 % mit Vorteil eingesetzt.

Als Alumosilicat-Ionenaustauschmaterial sind Produkte der erwähnten formelmäßigen Zusammensetzung zu verwenden. Bevorzugt eingesetzt werden Zeolithe, wie z.B. Zeolith A. Wegen ihrer Verwendung als Waschmittelgerüststoff liegen sie in sehr feinteiliger Form, beispielsweise mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3 - 5 μm , vor.

Der P_2O_5 -Gehalt des zur Granulierung eingesetzten Ammoniumpolyphosphates beträgt mehr als 69 %, wobei Polyphosphate mit einem P_2O_5 -Gehalt von über 71 % bevorzugt werden.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise derart erfolgen, daß man in einem Mischer das Pentanatriumphosphat mit dem Alumosilikatmaterial zunächst mischt und dann auf die Mischung über eine Düse die wäßrige Ammoniumpolyphosphatlösung aufsprüht. Das Aufsprühen kann auch beispielsweise in einem Drehrohr oder auf einem Granulierteller auf das vorgemischte Material erfolgen. Es ist darauf zu achten, daß man nicht mehr Granulierflüssigkeit aufsprüht, als zur vollständigen Hydratation des im Gemisch enthaltenen Natriumtriphosphats notwendig ist. Ein derart hergestelltes Granulat ist nicht staubend, abriebfest und lagerstabil. Es erfüllt die Anforderungen, die für eine Weiterverarbeitung in Waschmitteln durch trockenes Zumischen gestellt werden.

Beispiel 1

In einem Freifallmischer wurden 67,5 kg wasserfreies Pentanatriumtriphosphat mit einem Phase I-Gehalt von 50 % und folgender Korngrößenverteilung: > 1,6 mm = 0,7 %, > 0,8 mm = 3,8 %, > 0,4 mm = 20,5 %, > 0,2 mm = 67,8 % und > 0,1 mm = 88,2 % sowie 67,5 kg eines Zeoliths (Zeolith A) mit einem Glühverlust von 19,8 % und einer Korngrößenverteilung von 99 % < 15 μ m, 96 % < 10 μ m und 3 % < 1 μ m, während 20 min gemischt. Danach wurden 9 l einer 8 gewichts%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumpolyphosphat - im folgenden APP genannt - mit einer mittleren Kettenlänge von etwa 400 sowie einem P₂O₅-Gehalt von 72,4 % im Verlauf von 3,5 Stunden unter ständigem weiteren Mischen aufgesprüht. Es wurde ein Mischgranulat aus Pentanatriumtriphosphat und dem Zeolith erhalten, das folgende Eigenschaften besaß:

	Glühverlust:	14,5 Gew%	Korngrößenverteilung
	Schüttgewicht:	520 g/l	> 1,6 mm = 14,0 %
20	pH-Wert:	9,7	> 0,8 mm = 37,7 %
	Abriebfestigkeit		> 0,4 mm = 72,7 %
	(Trommeltest):	60 %	> 0,2 mm = 91,4 %
			> 0,1 mm = 99,5 %

25

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch 4 l APP-Lösung in 30 min aufgesprüht wurden. Das erhaltene Mischgranulat aus Pentanatriumtriphosphat und dem Zeolith besaß folgende Eigenschaften:

	Glühverlust:	12,5 Gew%	Korngrößenverteilung
	Schüttgewicht:	450 g/l	> 1,6 mm = 9,3 %
35	pH-Wert:	9,7	> 0,8 mm = 32,6 %
			> 0,4 mm = 74,5 %
			> 0,2 mm = 92,2 %
			> 0,1 mm = 99,4 %

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine 4 %ige wäßrige APP-Lösung verwendet wurde. Das erhaltene Mischgranulat aus Natriumtriphosphat und Zeolith besaß folgende Eigenschaften:

	Glühverlust:	16,0 Gew%	Korngrößenverteilung
	Schüttgewicht:	500 g/l	> 1,6 mm = 26,0 %
10	pH-Wert:	9,6	> 0,8 mm = 47,6 %
			> 0,4 mm = 74,4 %
			> 0,2 mm = 87,7 %
			> 0,1 mm = 95,3 %

15

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch ein Natriumtriphosphat mit folgenden Eigenschaften als Ausgangsprodukt verwendet wurde: Glühverlust: 1,0 Gew%; Phase I-Gehalt: 26 %; Korngrößenverteilung: >0,4 mm = 0,1; >0,2 mm = 3,8 %; >0,1 mm = 25,0 %; >0,05 mm = 36,8%. Außerdem wurde eine 4 gewichts%ige wäßrige Lösung eines Ammoniumpolyphosphats mit einer mittleren Kettenlänge von 270 und einem P_2O_5 -Gehalt von 72,4 % eingesetzt. Das erhaltene Mischgranulat aus Natriumtriphosphat und dem Zeolith besaß folgende Eigenschaften:

	Glühverlust:	16,1 Gew%	Korngrößenverteilung
30	Schüttgewicht:	540 g/l	> 1,6 mm = 33,8 %
	pH-Wert:	9,7	> 0,8 mm = 76,1 %
			> 0,4 mm = 97,1 %
			> 0,2 mm = 98,1 %
			> 0,1 mm = 99,8 %

Beispiel 5

5 Auf einem Granulierteller mit einem Durchmesser von 1 m wurden 20 kg eines Gemisches von 50 Gew% Natriumtriphosphat mit den in Beispiel 4 genannten Eigenschaften und 50 Gew% eines Zeoliths mit einem Glühverlust von 1,0 Gew% mit 4 l APP-Lösung gemäß Beispiel 1 besprüht. Es wurde ein Mischgranulat aus Natriumtriphosphat und dem Zeolith mit folgenden Eigenschaften erhalten:

10

Glühverlust:	20,8 Gew%	Korngrößenverteilung
Schüttgewicht:	640 g/l	> 1,6 mm = 1,0 %
pH-Wert:	9,7	> 0,8 mm = 56,5 %
Abriebfestigkeit:	72 %	> 0,4 mm = 94,5 %
		> 0,2 mm = 98,2 %
		> 0,1 mm = 99,5 %

15

5 Granulat aus Alkalialuminiumsilikat und Pentanatrium-triphsphat sowie Verfahren zu dessen Herstellung

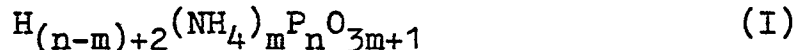
10 Patentansprüche

1) Granulat mit einer Teilchengröße von im wesentlichen etwa 0,2 - 2 mm, bestehend aus

15 a) etwa 2 - 95 Gew% eines teilweise oder vollkommen hydratisierten Pentanatriumtriphosphates,

b) weniger als 3 Gew% eines Ammoniumpolyphosphates der allgemeinen Formel (I)

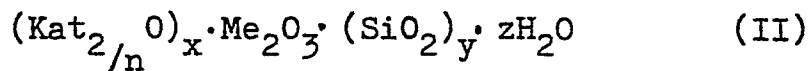
20



in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 100 bis 1000, m eine ganze Zahl bis maximal n+2
25 bedeutet und m/n einen Wert von etwa 1 darstellt und dem Rest

c) in Form eines wasserunlöslichen Aluminiumsilikat-ionenaustauschmaterials der allgemeinen Formel (II)

30



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

- 2) Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des teilweise oder vollkommen hydratisierten Pentanatriumtriphosphates 30 - 70 Gew% beträgt.
- 5 3) Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Ammoniumpolyphosphates 0,03 bis 1,6 Gew% beträgt.
- 10 4) Granulat nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10 Gew% des Pentanatriumtriphosphates als Hexahydrat und mindestens 30 Gew% des Aluminiumsilikates als Hydrat mit höchstens 13,5 Mol Wasser pro Mol Aluminiumsilikat vorliegen.
- 15 5) Verfahren zur Herstellung von Granulaten nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein inniges pulverförmiges Gemisch aus etwa 1 bis 99 Gew% eines wasserfreien oder gegebenenfalls höchstens 5 Gew% Wasser enthaltenden Natriumtripolyphosphates und etwa 99 bis 1 Gew% eines pulverförmigen, wasserfreien oder gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltenden Alumosilicationenaustauschmaterials 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, n und y die genannte Bedeutung haben, unter intensivem
- 20 Durchmischen eine wäßrige, 0,5 - 20 gew%ige Lösung eines Ammoniumpolyphosphates der allgemeinen Formel I in einem feinen Nebel aufsprüht und das Gemisch unter teilweise oder vollkommener Hydratisierung des Pentanatriumtriphosphates bzw. des Alumosilicationaustauschmaterials
- 25 granuliert.
- 30 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Gemisch aus 30 bis 70 Gew% des Natriumtripolyphosphates und 70 bis 30 Gew% des Alumosilicates besteht.
- 35

- 7) Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet,
daß das Alumosilicationenaustauschmaterial Zeolithe der
Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ sind.
- 5 8) Verfahren nach Anspruch 5 - 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man die zur Granulierung erforderliche Wassermenge
derart bemißt, daß im fertigen Granulat mindestens
10 Gew% des Pentanatriumtriphosphates als Hexahydrat
und mindestens 30 Gew% des Alumosilikates als Hydrat
10 mit höchstens 13,5 Mol Wasser pro Mol Alumosilikat vor-
liegen.
- 15 9) Verfahren nach Anspruch 5 - 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Gemisch mit einer wäßrigen 1 - 10 gew%igen
Lösung von Ammoniumpolyphosphat besprüht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0061599

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1655

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, A	DE-A-2 822 231 (HOECHST) -----		C 11 D 3/12 C 11 D 3/06
			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.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			