(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 061 600**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **30.01.85**

(51) Int. Cl.⁴ : **C 11 D 3/06**

(21) Anmeldenummer : **82101656.5**

(22) Anmeldetag : **04.03.82**

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

(30) Priorität : **25.03.81 DE 3111617**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **06.10.82 Patentblatt 82/40**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **30.01.85 Patentblatt 85/05**

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

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 048 435
DE-A- 1 903 831
DE-B- 1 102 329
US-A- 3 354 092

(73) Patentinhaber : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(72) Erfinder : **Merkenich, Karl, Dr.**
Gunterstrasse 7
D-6149 Rimbach/Odenwald (DE)
Erfinder : **Wasel-Nielen, Horst Dieter, Dr.**
Giselherweg 1
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder : **Maurer, Alexander, Dr.**
Am Grünen Weg 7
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder : **Adrian, Renate**
Grosse Ölbruchstrasse 29
D-5030 Hürth (DE)

EP 0 061 600 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus wasserlöslichen kondensierten Phosphaten der allgemeinen Formel $M_2O(MPO_3)_n$, in welcher M Natrium, Kalium oder Ammonium bedeutet und n eine Zahl zwischen 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 vorstehender allgemeinen Formel — auch Schmelzphosphate genannt — 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 Waschmittelformulierungen ist insofern vorteilhaft, als sie ein gutes Kalkbindevermögen sowie gute Schmutztrage- bzw. Peptisier- und Emulgiereigenschaften besitzen. Nachteilig ist dagegen die Hygroskopizität dieser Verbindungen, so daß Waschmittel mit einem Gehalt an Schmelzphosphaten beim Lagern durch Aufnahme von Feuchtigkeit der Luft zum Zusammenbacken tendieren. Diesem Nachteil versucht man gemäß der Europäischen Patentanmeldung Nr. 79 302 058.7 damit zu begegnen, daß man die Waschmittel in feuchtigkeitsundurchlässige 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 wässerige, etwa 20-65 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 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 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 Waschmittelformulierungen mit reduziertem Phosphatgehalt eingesetzt zu werden.

Vorliegender Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mischgranulate aus kondensierten Phosphaten und organischen Gerüststoffsalzen, welche bekanntlich ebenfalls hygroskopische Eigenschaften besitzen, herzustellen unter Verwendung möglichst geringer Mengen von Granulierhilfsmitteln, die die waschaktiven Eigenschaften des kondensierten Phosphates nicht negativ 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)

$$M_2O(MPO_3)_n \qquad (I)$$

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

a) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat mit einem P_2O_5-Gehalt von 60,4 bis 69,6 Gew.%, einem organischen Gerüststoffsalz und einem Ammoniumpolyphosphat als Bindemittel mit Wasser besprüht und das Gemisch granuliert, oder daß man

b) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat mit einem P_2O_5-Gehalt von 60,4 bis 69,6 Gew.%, und einem organischen Gerüststoffsalz mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension von Ammoniumpolyphosphat besprüht und das Gemisch granuliert,

wobei das Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel II, die Menge des organischen 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.

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 2 000 bis 30 000 besitzen.

$$H_{(N-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1} \qquad (II)$$

entsprechen muß, in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 3 bis 1 000, insbesondere von 10-1 000, darstellt, m eine ganze Zahl bis maximal n + 2 bedeutet und m/n einem Wert von 1,0 bis 1,67, insbesondere 1, entspricht.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung beträgt die Menge

des Gerüststoffsalzes 5 bis 50 Gew.%, die Menge des Ammoniumpolyphosphates 0,04-0,4 Gew.% und die Wassermenge 2-9 %, jeweils bezogen auf die Menge des kondensierten Phosphates.

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.

Gemäß Erfindung werden abriebfeste, lagerfähige und nichtbackende 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 Granulierhilfsmittel stets ein Zusammenbacken der Schmelzphosphatteilchen zu unerwünschten größeren Aggregaten eintreten würde, es sei denn, daß man dem Schmelphosphat 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.

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

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 % gröber als 150 µm waren. Die Teilchenfraktion > 150 µm 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.

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 % gröber als 150 µm waren. Der Ammoniumpolyphosphatgehalt 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.

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 weicheres Granulat gebildet, dessen Partikel zu 95,1 % gröber als 150 µm 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.

Ansprüche

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

$$M_2O(MPO_3)_n \qquad (I)$$

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, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat mit einem P_2O_5-Gehalt von 60,4 bis 69,6 Gew.%, einem organischen Gerüststoffsalz und einem Ammoniumpolyphosphat als Bindemittel mit Wasser besprüht und das Gemisch granuliert, oder daß man

b) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat mit einem P_2O_5-Gehalt von 60,4 bis 69,6 Gew.%, und einem organischen Gerüststoffsalz mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension von Ammoniumpolyphosphat besprüht und das Gemisch granuliert,

wobei das Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel (II) entspricht

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1} \quad (II)$$

in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 3 bis 1 000 darstellt, m eine ganze Zahl bis maximal n + 2 bedeutet, und m/n 1,0 bis 1,67 beträgt, die Menge des organischen 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 organische Gerüststoffsalz das Alkalisalz der Nitrilotriessigsäure und/oder der Poly-α-hydroxi-acrylsäure und/oder Polyacrylsäure ist, wobei letztere ein Molekulargewicht von etwa 2 000 bis 30 000 besitzen.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (II) n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 10 bis 1 000 bedeutet und das Verhältnis von m zu n 1 beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Gerüststoffsalzes 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.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 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.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man nach jeder Sprühphase das entstehende Granulat mit pulverförmigem Pentanatriumtriphosphat oberflächlich bepudert.

Claims

1. Process for making mixed granulates from water-soluble condensed phosphates of the following general formula (I)

$$M_2O(MPO_3)_n \quad (I)$$

in which M stands for sodium, potassium or ammonium and n stands for a number between 4 and about 100, and at least one builder salt by subjecting the components making the granulate to granulation in the presence of water, which comprises :

a) spraying water on to a mixture of the condensed phosphate containing 60.4-69.6 weight% P_2O_5, an organic builder salt and an ammonium polyphosphate as a binder, and granulating the mixture, or

b) spraying an aqueous solution or suspension of ammonium polyphosphate on to the mixture of the condensed phosphate containing 60.4-69.6 weight% P_2O_5 and an organic builder salt, and granulating the mixture, the ammonium polyphosphate corresponding to general formula (II)

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1} \quad (II)$$

in which n stands for an integral average value of 3 to 1,000, m stands for a whole number of at most n + 2, and m/n is 1.0-1.67, the builder salt being used in a proportion of about 5-100 weight%, the ammonium polyphosphate in a proportion of about 0.003-1 weight% and the water in a proportion of about 0.5-10 weight%, the percentages being in each case based on the quantity of condensed phosphate.

2. Process as claimed in claim 1, wherein the organic builder salt is the alkali metal salt of nitrilotriacetic acid and/or poly-α-hydroxyacrylic acid and/or polyacrylic acid, the latter having a molecular weight of about 2,000 to 30,000.

3. Process as claimed in claim 1 or 2, wherein, in general formula (II), n stands for an integral average value of 10 to 1,000 and the ratio of m/n is 1.

4. Process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the builder is used in a proprotion of 5-50 weight%, the ammonium polyphosphate in a proportion of 0.04-0.4 weight% and the water in a proportion of 2-9 weight%, the percentages being in each case based on the quantity of condensed phosphate.

5. Process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the water or aqueous ammonium polyphosphate solution is sprayed intermittently in a plurality of spray steps on to the mixture, in about 2 minute intervals.

6. Process as claimed in claim 5, wherein the granulate obtained after each spray step has pulverulent pentasodium triphosphate applied to its surface area.

Revendications

1. Procédé de préparation de granulés mixtes à partir de phosphates condensés hydrosolubles de formule générale (I)

$$M_2O(MPO_3)_n \quad (I)$$

dans laquelle M représente le sodium, le potassium ou l'ammonium et n est un nombre compris entre 4 et environ 100, et d'au moins un sel auxiliaire de détergence par granulation des constituants du granulé en présence d'eau, caractérisé en ce que :

a) l'on projette de l'eau sur un mélange du phosphate condensé d'une teneur en P_2O_5 de 60,4 à 69,6 % en poids, d'un sel auxiliaire de détergence organique et d'un polyphosphate d'ammonium comme liant, et on granule le mélange ou

b) l'on projette une solution ou suspension aqueuse de polyphosphate d'ammonium sur un mélange du phosphate condensé d'une teneur en P_2O_5 de 60,4 à 69,6 % en poids et d'un sel auxiliaire de détergence organique et on granule le mélange, le polyphosphate d'ammonium correspondant à la formule générale (II)

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3+1} \quad (II)$$

dans laquelle n représente une valeur moyenne entière de 3 à 1 000, m est un nombre entier égal à n + 2 au maximum et le rapport m/n est de 1,0 à 1,67, la quantité du sel auxiliaire de détergence organique étant égale à environ 5 à 100 % en poids, celle du polyphoshate d'ammonium à environ 0,003 à 1 % en poids et celle de l'eau à environ 0,5 à 10 % en poids, les pourcentages étant chaque fois rapportés à la quantité du phosphate condensé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel auxiliaire de détergence organique est le sel alcalin de l'acide nitrilotriacétique et/ou de l'acide poly-α-hydroxy-acrylique et/ou de l'acide polyacrylique, ces derniers présentant un poids moléculaire d'environ 2 000 à 30 000.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que n dans la formule générale (II) représente une valeur moyenne entière de 10 à 1 000 et le rapport m/n est de 1.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité du sel auxiliaire de détergence est de 5 à 50 % en poids, celle du polyphosphate d'ammonium est de 0,04 à 0,4 % en poids et celle de l'eau est de 2 à 9 %, les pourcentages étant chaque fois rapportés à la quantité du phosphate condensé.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on projette par intermittence à des intervalles d'environ 2 minutes l'eau ou la solution aqueuse de polyphosphate d'ammonium sur le mélange chargé au préalable.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on applique, après chaque phase de projection sur la surface du granulé formé une couche de triphosphate pentasodique pulvérulent.