





EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 83100470.0


 Int. Cl.³: C 11 D 3/12


 Anmeldetag: 20.01.83


 Priorität: 17.03.82 DE 3209631


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.83 Patentblatt 83/38

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


 Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

 Erfinder: Diehl, Manfred, Dr.
Zeisselstrasse 7
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

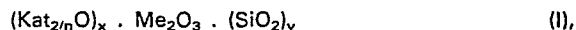
 Erfinder: Bergmann, Roland
August-Bebel-Strasse 2 d
D-6450 Hanau 11(DE)

 Erfinder: Stadtmüller, Günter
Haubühlstrasse 2
D-8755 Alzenau/Hörstein(DE)

 Wässrige stabile Suspension wasserunlöslicher, zum Binden von Calciumionen befähigter Silikate und deren Verwendung zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

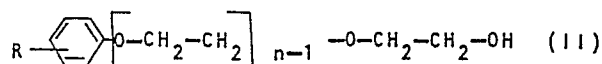
 Wässrige pumpfähige, stabile Suspensionen eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigten Silikates, welche bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension.

A) als zum Binden von Calcium befähigtes Silikat 0,5 bis 80 Gewichtsprozent einer feinverteilten, gebundenes Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen Verbindung der allgemeinen Formel



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten und

b) als dispergierend wirkenden Bestandteil 0,5 bis 6 Gewichtsprozent einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Alkylphenoläthoxylaten der Formel



enthält.

Die Komponente A kann insbesondere ein Zeolith A sein,

während die Komponente B aus zwei Alkylphenoläthoxylaten der Formel II, in der n = 2 bis 7 und n = 8 bis 15 bedeuten, besteht.

Die Suspension kann zur Herstellung pulverförmiger Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden.

01 82 126 MS

- 1 -

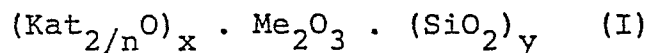
05 Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main

10 Wässrige stabile Suspensionen wasserunlöslicher, zum
Binden von Calciumionen befähigter Silikate und deren
Verwendung zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

15

Es wurden bereits Verfahren zum Waschen und Reinigen von festen
Materialien, insbesondere von Textilien, sowie für die Durch-
führung der Verfahren geeignete Wasch- und Reinigungsmittel
vorgeschlagen, bei welchen die Rolle der Calcium komplex bin-
20 denden Phosphate ganz oder teilweise von zum Binden von Cal-
cium befähigten, feinverteilten, im allgemeinen gebundenes
Wasser enthaltenden, wasserunlöslichen Aluminiumsilikaten über-
nommen wird (vgl. DE-OS 24 12 837).

25 Es handelt sich dabei um Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertig-
30 keit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Aluminium und y eine
Zahl von 0,8 bis 6, vorzugsweise von 1,3 bis 4, bedeuten.

- 2 -

35

82 126 MS

- 2 -

01

Als Kation kommt bevorzugt Natrium in Frage, es kann aber auch durch Lithium, Kalium, Ammonium oder Magnesium ersetzt sein.

05

Die oben definierten, zum Binden von Calcium befähigten Verbindungen werden im folgenden der Einfachheit halber als "Aluminiumsilikate" bezeichnet. Dies gilt insbesondere auch für die bevorzugt zu verwendenden Natriumaluminiumsilikate; alle für deren erfindungsgemäße Verwendung gemachten Angaben und sämtliche Angaben über deren Herstellung und Eigenschaften gelten entsprechend für die Gesamtheit aller oben definierten Verbindungen.

15

Die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln besonders geeigneten Aluminiumsilikate besitzen ein Calciumbindevermögen von vorzugsweise 50 bis 200 mg CaO/g des wasserfreien Aluminiumsilikats. Wenn im folgenden auf wasserfreies Aluminiumsilikat Bezug genommen wird, so ist damit der Zustand der Aluminiumsilikate gemeint, der nach einstündigem Trocknen bei 800°C erreicht wird. Bei dieser Trocknung wird das anhaftende und das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

20

Bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, in denen neben üblichen Bestandteilen derartiger Mittel die oben definierten Aluminiumsilikate vorliegen, wird vorteilhaft von Aluminiumsilikaten ausgegangen, die feucht sind, beispielsweise noch von ihrer Herstellung her. Man vermischt dabei die feuchten Verbindungen wenigstens mit einem Teil der übrigen Bestandteile des herzustellenden Mittels und überführt das Gemisch durch bekannte Maßnahmen, wie zum Beispiel Sprühtrocknen in das fertige Wasch- oder Reinigungsmittel als Endprodukt, beispielsweise in ein schüttfähiges Produkt.

30

35

01 82 126 MS

- 3. -

Im Rahmen des vorstehend skizzierten Herstellungsverfahrens
05 für Wasch- oder Reinigungsmittel werden die Aluminiumsili-
kate beispielsweise als wässrige Suspension angeliefert bzw.
eingesetzt. Dabei wären gewisse Verbesserungen der Suspen-
sionseigenschaften - z.B. der Suspensionsstabilität und der
Pumpbarkeit - der in wässriger Phase dispergierten Aluminium-
10 silikate noch erwünscht.

Es ist bekannt zur Bildung von Aluminiumsilikatsuspensionen
Alkylphenoläthylenaddukte zu verwenden. Bevorzugterweise wer-
den Addukte mit 6 bis 7 Mol Äthylenoxid verwendet (DE-OS
15 26 15 698).

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Mischungen von Alkylphenol-
äthoxylaten in ganz besonderem Maße die Fähigkeit besitzen, Sus-
pensionen der obigen Calcium bindenden Aluminiumsilikate der-
20 art zu stabilisieren, daß diese selbst bei hohem Feststoffge-
halt lange Zeit stabil und auch nach langem Stehen noch ein-
wandfrei pumpbar sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß
diese bestimmten Mischungen in der Lage sind, sogar feuchte Alu-
miniumsilikate, die einen Wassergehalt von 70 % und weniger auf-
25 weisen, über längere Zeit ohne Rühren sedimentationsstabil zu
halten.

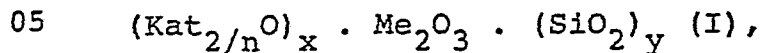
Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige, pumpfähige, sta-
bile Suspension eines wasserunlöslichen, zum Binden von Cal-
ciumionen befähigten Silikates, welches dadurch gekennzeich-
30 net ist, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen
Suspension

A) als zum Binden von Calcium befähigtes Silikat 0,5 bis 80
35 Gewichtsprozent einer feinverteilten, gebundenes Wasser

01 82 126 MS

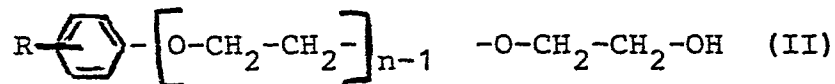
- 4. -

enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen Verbindung der allgemeinen Formel



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n , x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten, und

10 B) als dispergierend wirkenden Bestandteil 0,5 bis 6 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1,4 bis 1,6 Gew.-% eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Alkylphenoläthoxylaten der Formel



enthält.

In der Formel II kann R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 15, beispielsweise $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl-,
20 Heptyl-, Octyl- und Nonyl vorzugsweise mit 9 C-Atomen wie Nonyl sein. Der Rest R kann in ortho, meta oder/und para-Stellung substituiert sein. So können auch Gemische eingesetzt werden, in denen neben p-substituiertem Arylring auch o-substituierter Benzolring vorhanden ist. Vorzugsweise werden Ge-
25 mische eingesetzt, in denen zu 90 % eine p-Substitution und zu 10 % eine ortho-Substitution vorliegt.

n kann bei dem einen in der Mischung verwendeten Alkylphenoläthoxylat 2 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6, insbesondere 5 und bei
30 dem anderen Alkylphenoläthoxylat 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 12, insbesondere 9 oder 10 bedeuten. n kann aber auch bei Gemischen der Alkylphenolate jeweils 7 oder 9 oder 12 bedeuten.

In der erfindungsgemäßen Suspension kann die Komponente A
35 kristallin sein.

01 82 126 MS

- 5. -

In der Formel I der Komponente A kann y eine Zahl von 1,3
05 bis 4 bedeuten.

Die kristalline Komponente A kann in einer bevorzugten Ausführung
form ein Zeolith des Typs A sein.

10 Die vorstehend genannten Verbindungen sind die wesentlichen
Bestandteile der erfindungsgemäßen Suspension. Es können jedoch
auch weitere Bestandteile enthalten sein, so z.B. schaum-
dämpfende Zusätze bzw. sogenannte Lösungsvermittler, d.h.
Verbindungen, die die Löslichkeit der zugesetzten Dispergier-
15 mittel in der wässrigen Phase verbessern. Als Schaumdämpfer
können die üblichen schaumdämpfenden Substanzen, beispielsweise
schaumdämpfende Seife, Silikonentschäumer, schaum-
dämpfende Triazinderivate, die sämtlich der Fachwelt bekannt
und geläufig sind, eingesetzt werden. Ein derartiger Zusatz
20 ist im allgemeinen nicht erforderlich; bei schäumenden Dis-
pergiermitteln kann er jedoch - insbesondere bei höheren
Alkylbenzolsulfonsäure-Einsatzmengen - erwünscht sein.

Auch ein Zusatz von lösungsvermittelnden Substanzen ist im
25 allgemeinen nicht erforderlich, kann jedoch angezeigt sein,
wenn die erfindungsgemäße Suspension als stabilisierendes
Mittel ein hydrophiles, aber wenig in Wasser lösliches Kolloid
wie beispielsweise Polyvinylalkohol enthält. Vorteilhaft
wird z.B. ein Lösungsvermittler - sehr geeignet ist Dimethyl-
30 sulfoxid - eingesetzt, wenn die Einsatzkonzentration eines
in Wasser nur wenig löslichen Stabilisierungsmittels der
Gruppe 1 höher ist als etwa 1 %. Der Anteil des Lösungsver-
mittlers an der Gesamtsuspension kann beispielsweise in der
gleichen Größenordnung wie der Anteil des Stabilisierungs-

35

01 82 126 MS

- 6. -

mittels liegen. Weitere als Lösungsvermittler geeignete Ver-
05 bindungen sind der Fachwelt allgemein bekannt; hydrotrophe
Mittel wie beispielsweise Benzolsulfonsäure, Toluolsulfon-
säure, Xylolsulfonsäure bzw. deren wasserlösliche Salze oder
auch Octylsulfat sind geeignet.

10 Bei sämtlichen Angaben zur "Konzentration der Aluminiumsili-
kate" zum "Feststoffgehalt" oder zum Gehalt an "Aktivsub-
stanz" (=AS) wird auf den Zustand der Aluminiumsilikate Be-
zug genommen, der nach einstündigem Trocknen bei 800°C er-
reicht wird. Bei dieser Trocknung wird das anhaftende und
15 das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

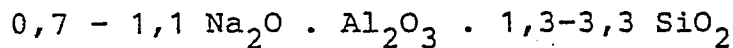
Bei den einzusetzenden Aluminiumsilikaten der Komponente A
kann es sich um amorphe oder um kristalline Produkte handeln,
wobei selbstverständlich auch Mischungen von amorphen und
20 kristallinen Produkten und auch teilkristalline Produkte ein-
setzbar sind. Die Aluminiumsilikate können natürlich vorkom-
mende oder aber synthetisch hergestellte Produkte sein, wobei
die synthetisch hergestellten Produkte bevorzugt sind. Die
Herstellung kann z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Sili-
25 katen mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser
erfolgen. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Aus-
gangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem
Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige
Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch
30 Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponente
erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Alumi-
niumsilikate. Auch aus $\text{Al}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich
durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. aluminatlösungen Alu-
miniumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach
35 weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht

01 82 126 MS

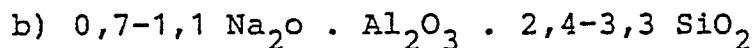
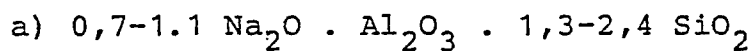
- 7. -

sich die Erfindung auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimen-
05 sionale Raumgitterstruktur aufweisen.

Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g AS
meist bei etwa 100 bis 180 mg CaO/g AS liegende Calciumbinde-
vermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammen-
10 setzung:



Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristall-
strukturen (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die
15 sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind
dies:



20 Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im
Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wässriger Suspension vorliegende amorphe oder kristal-
line Aluminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der ver-
bleibenden wässrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen
25 von z.B. 50 bis 400°C trocknen. Je nach den Trocknungsbedin-
gungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Was-
ser.

30 Derart hohe Trocknungstemperaturen sind im allgemeinen nicht
zu empfehlen; zweckmäßigerweise geht man nicht über 200°C
hinaus, wenn das Aluminiumsilikat für den Einsatz in Wasch-
und Reinigungsmitteln vorgesehen ist. Die Aluminiumsilikate
brauchen jedoch nach ihrer Herstellung zur Bereitung einer
35 erfindungsgemäßen Suspension überhaupt nicht getrocknet zu

werden; vielmehr kann - und dies ist besonders vorteilhaft -
 05 ein von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat ver-
 wendet werden. Es lassen sich jedoch auch bei mittleren Tem-
 peraturen, beispielsweise bei 80 bis 200°C, bis zur Entfer-
 nung des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Aluminium-
 silikate zur Bereitung erfindungsgemäßer Suspensionen ver-
 10 wenden.

Die Teilchengröße der einzelnen Aluminiumsilikatpartikel kann
 verschieden sein und z.B. im Bereich zwischen 0,1 μ und 0,1 mm
 liegen. Diese Angabe bezieht sich auf die Primärteilchengröße,
 15 d.h. die Größe der bei der Fällung und gegebenenfalls der an-
 schließenden Kristallisation anfallenden Teilchen. Mit beson-
 derem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenig-
 stens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0.01 μ ,
 insbesondere von 8 bis 0.1 μ bestehen.

20

Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär-
 bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmessern oberhalb von 45 μ .
 Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration
 der Primärteilchen zu größeren Gebilden entstanden sind, be-
 25 zeichnet.

Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu größer-
 Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung
 noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungs-
 30 gemäßen Suspensionen besonders bewährt, da sich herausgestellt
 hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine
 Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbun-
 den wird.

35

01 82 126 MS

- 9. -

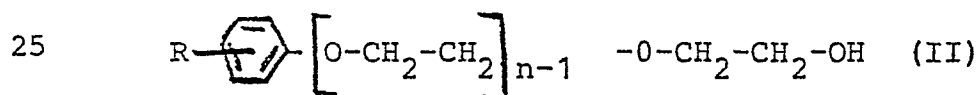
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente A pulverförmiger Zeolith des Typs A mit besonders definiertem Teilchenspektrum eingesetzt.

Derartige Zeolithpulver können gemäß DE-AS 24 47 021, DE-AS 25 17 218, DE-OS 26 52 419, DE-OS 26 51 420, DE-OS 26 51 436
10 DE-OS 26 51 437, DE-OS 26 51 445, DE-OS 26 51 485 hergestellt werden. Sie weisen dann die dort angegebenen Teilchenverteilungskurven auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein pulverförmiger Zeolith des Typs A verwendet werden, der die in der DE-OS 26 51 485 beschriebene Teilchengrößenverteilung aufweist.

Die Konzentration an Komponente A kann bevorzugt 44 bis 55 Gew.-%, insbesondere 46 bis 52 Gewichtsprozent und mehr betragen.

Die Komponente B kann eine Mischung aus mindestens zwei Alkylphenoläthoxylaten der Formel



sein. Dabei kann der Phenolring sowohl in para- als auch in ortho-Stellung substituiert sein.

Die Alkylphenoläthoxylate können in beliebiger Mischung, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:3
30 bis 3:2, insbesondere 0,9:1,1 bis 1,1:0,9 eingesetzt werden. Dabei entsprechen diese Alkylphenoläthoxylate insbesondere der Formel II in der R = Nonyl und n = 5 bzw. 9 bedeuten.

35 Die Konzentration dieser Mischung in der wässrigen Suspension kann vorzugsweise von 1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1,4 bis 1,6 G.-%

01 82 126 MS

- 10. -

05 betragen. Diese Konzentration ist ausreichend, eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und mehr zu stabilisieren.

10 Die erfindungsgemäße Suspension weist den Vorteil auf, daß sie in dem Temperaturbereich von 10 bis 50°C sedimentationsstabil ist und eine pumpfähige Konsistenz aufweist.

Von weiterem Vorteil ist, daß das Alkylphenoläthoxylat bei Raumtemperatur flüssig ist und daher nicht aufgeheizt werden braucht.

15

Von besonderem Vorteil ist, daß in der erfindungsgemäßen Suspension deutlich höhere Feststoffgehalte von 50 Gew.-% und mehr erreicht werden können.

20 Die bekannte Suspension weist eine geringere Sedimentationsstabilität auf und ist bei gleicher Einarbeitungsart bei Raumtemperatur nicht homogen und deshalb schlechter verarbeitbar.

25 Grundsätzlich können die wässrigen Suspensionen außer den genannten Bestandteilen A und B und außer gegebenenfalls von Ausgangsmaterialien für die Herstellung dieser Bestandteile noch verbleibenden Stoffen auch weitere Bestandteile in vergleichsweise geringen Mengen enthalten. Ist eine Weiterverarbeitung der Suspension zu Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen, so handelt es sich bei den zusätzlich vorliegenden
30 Stoffen natürlich zweckmässigerweise um Stoffe, die als Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind.

-//-

35

Einen Anhaltspunkt über die Stabilität der Suspensionen gibt
 05 ein einfacher Test, bei welchem eine Aluminiumsilikatsuspension
 der gewünschten Konzentration - z.B. 31 %ig - hergestellt
 wird, die ein erfindungsgemäßes Dispergiermittel und gegebenenfalls
 weitere Stoffe, beispielsweise Waschmittelbestandteile wie Pentanatriumtriphosphat,
 in verschiedenen Mengen
 10 enthält. Der Einfluß des zugesetzten Stoffes kann dann im Absetzverhalten
 der Suspension visuell beobachtet werden. Nach 24stündigem Stehen soll
 eine bevorzugte Suspension im allgemeinen höchstens so weit abgesetzt
 sein, daß die überstehende klare bzw. von Silikatteilchen freie Lösung
 nicht mehr als
 15 20 %, vorzugsweise nicht mehr als 10 %, insbesondere nicht mehr als
 6 % der Gesamthöhe ausmacht. Im allgemeinen soll die Menge der Zusatzstoffe
 so gehalten werden, daß die Suspension nach 12stündigem, vorzugsweise
 nach 24stündigem und insbesondere auch nach 48stündigem Stehen in
 Vorratsbehälter und
 20 Rohr- bzw. Schlauchleitungen noch einwandfrei wieder umpumpt
 werden kann. Das Absetzverhalten der gegebenenfalls noch weitere Bestandteile
 enthaltenden Suspension wird bei Raumtemperatur - bei einer Gesamthöhe
 der Suspension von 10 cm - geprüft. Sie sind auch nach 4 bzw. 8 Tagen
 einwandfrei pumpfähig.
 25 Auch diese Angaben zur Suspensionsstabilität geben nur Anhaltspunkte;
 es hängt vom jeweiligen Einzelfall ab, welche Suspensionsstabilität
 einzustellen ist. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Suspension
 als Stammsuspension zur längeren Lagerung in einem Reservoir, aus
 welchem sie nach Bedarf
 30 durch Pumpen abgezogen werden kann, kann es zweckmäßig sein, den Anteil
 sonstiger Bestandteile beispielsweise von Wasch- und Reinigungsmitteln
 gering zu halten oder auf diese ganz zu verzichten.

01 82 126 MS

- 12. -

Die Suspensionen können durch einfaches Vermischen ihrer
05 Bestandteile hergestellt werden, wobei die Aluminiumsilikate
z.B. als solche oder - gegebenenfalls von der Herstellung
her - bereits feucht bzw. in wässriger Suspension befind-
lich eingesetzt werden können. Besonders vorteilhaft ist
es, die von ihrer Herstellung her noch feuchten Aluminium-
10 silikate z.B. als Filterkuchen in die Komponente B einzu-
rühren.

Es können aber selbstverständlich auch bereits getrocknete,
d.h. von anhaftendem Wasser befreite, gegebenenfalls noch
15 gebundenes Wasser aufweisende Aluminiumsilikate eingesetzt
werden.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen zeichnen sich durch hohe
Stabilität und durch weitere Vorteile aus. Ihre stabilisie-
20 rende Wirkung ist insbesondere bei Aluminiumsilikaten mit
Teilchengrößen von 5 bis 30 μ besonders wertvoll. Sie sind
pumpbar, so daß sie eine einfache Handhabung feuchter Alumi-
niumsilikate ermöglichen. Selbst nach längeren Unterbrechungen
im Pumpvorgang sind die Suspensionen einwandfrei umpump-
25 bar. Auf Grund ihrer hohen Stabilität sind die Suspensionen
auch in üblichen Tank- und Kesselwagen transportierbar, ohne
daß dabei eine Bildung unbrauchbarer bzw. störender Rückstände
zu befürchten ist. Damit sind die Suspensionen hervorragend
als eine Lieferform von Aluminiumsilikaten für die Lieferung
30 an beispielsweise Waschmittelhersteller geeignet.

Die Suspensionen lassen sich bei Raumtemperatur oder auch
bei höheren Temperaturen aufbewahren, durch Rohrleitungen
pumpen oder auf andere Weise transportieren. Meist erfolgt
35

01 82 126 MS

- 13. -

die Handhabung der Suspensionen bei Temperaturen zwischen
05 Raumtemperatur - meist bevorzugt - und etwa 60°C.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Suspensionen
für die Weiterverarbeitung zu trocken erscheinenden, schütt-
bzw. rieselfähigen Produkten, also beispielsweise zur Her-
10 stellung von pulverförmigen Wasserenthärtungsmitteln, z.B.
auf dem Wege der Sprühtrocknung, geeignet. Damit sind die
Suspensionen von erheblicher Bedeutung bei der Herstellung
von pulverförmigen Aluminiumsilikaten. Es treten keine lästigen
Rückstände bei der Zufuhr der wäßrigen Suspensionen zur
15 Trocknungsapparatur auf. Ferner hat sich gezeigt, daß die
Suspensionen der Erfindung eine Verarbeitung zu außerordent-
lich staubfreien Produkten ermöglichen.

Auf Grund ihrer besonderen Stabilität sind die erfindungs-
20 gemäßen Suspensionen bereits als solche, d.h. ohne weitere
Verarbeitung mit oder ohne weitere waschend, bleichend und/
oder reinigend wirkende Zusätze, beispielsweise als Wasser-
enthärtungsmittel, Wasch- oder Reinigungsmittel und insbe-
sondere als flüssige Scheuermittel mit erhöhter Suspensions-
25 stabilität verwendbar.

Eine besonders wichtige Verwendung der Suspension ist die
Weiterverarbeitung zu trocken erscheinenden, schütt- bzw.
rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die neben den
30 Suspensionsbestandteilen weitere Verbindungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen sind insbesondere zur
Herstellung von pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmit-
teln geeignet.

35

01 82 126 MS

- 14. -

05 Zur Herstellung dieser Mittel geht man von einer wäßrigen,
fließfähigen Vormischung der einzelnen Bestandteile der
Mittel aus und führt diese auf übliche Weise in ein schütt-
fähiges Produkt über. Dabei werden die oben definierten
Aluminiumsilikate in Form der erfindungsgemäßen Suspension
10 eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Suspensionen können nach
beliebigen bekannten Verfahren zu den festen, schüttfähigen
Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet werden.

Insbesondere geht man bei der Herstellung von pulverförmigen,
15 rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln so vor, daß man
eine erfindungsgemäße Suspension - beispielsweise aus einem
Vorratsbehälter - mit wenigstens einem waschend, bleichend
oder reinigend wirkenden Bestandteil des herzustellenden Mit-
tels vermischt und das Gemisch anschließend nach einem be-
20 liebigen Verfahren in das pulverförmige Produkt überführt.
Vorteilhaft wird ein Komplexbildner zugesetzt, d.h. eine
Verbindung, die die für die Wasserhärte verantwortlichen
Erdalkalimetallionen, insbesondere Magnesium- und Calcium-
ionen komplex zu binden vermag.

25

Im allgemeinen wird bei der Herstellung von Wasch- und Reini-
gungsmitteln die erfindungsgemäße Suspension vorzugsweise
mit wenigstens einem nicht zu den möglichen Bestandteilen
der Komponente B gehörenden wasserlöslichen Tensid vereinigt.

30

Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln gibt es
verschiedene Varianten.

Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Suspensionen
35 mit zur Bindung von Kristallwasser befähigten Substanzen

01 82 126 MS

- 15. -

vereinigt werden, zweckmäßigerweise durch Aufsprühen der
05 Suspension auf die in einem Mischer vorgelegten, zur Bin-
dung von Kristallwasser befähigten Verbindungen, so daß
bei ständigem Durchmischen ein schließlich festes, trocken
erscheinendes Produkt erhalten wird. Vorzugsweise werden
die erfindungsgemäßen Suspensionen jedoch, als "Slurry"
10 vermischt, mit wenigstens einer weiteren waschend, bleichend
oder reinigend wirkenden Verbindung der Zerstäubungstrock-
nung unterworfen. Hierbei zeigen sich weitere überraschende
Vorteile der beanspruchten Aluminiumsilikat-Suspension. Es
hat sich nämlich gezeigt, daß bei Einsatz erfindungsgemäßer
15 Suspensionen bei der Zerstäubungstrocknung sehr staubarme Pro-
dukte erhalten werden können. Die durch Zerstäubungstrocknung
erhaltenen Produkte weisen ein hohes Calciumbindevermögen auf
und sind gut benetzbar.

20 Waschmittel, die unter Verwendung der oben beschriebenen Sus-
pension hergestellt worden sind, können auf verschiedenste
Weise zusammengesetzt sein. Im allgemeinen enthalten sie
wenigstens ein nicht zu den erfindungsgemäß eingesetzten
Dispergiermitteln, die in den beanspruchten Aluminiumsilikat-
25 Suspensionen vorliegen, gehörendes wasserlösliches Tensid.
Allgemein enthalten sie neben wenigstens einer weiteren Ver-
bindung, die waschend, bleichend oder reinigend wirkt und
anorganisch oder organisch ist, als Calcium bindende Verbin-
dung ein wie oben definiertes Aluminiumsilikat. Darüber hinaus
30 können in derartigen Mitteln sonstige übliche, meist in ge-
ringeren Mengen anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden
sein.

-16-

35

01 82 126 MS

-14. -

Beispiele

05 Es wird ein Zeolit-A-Filterkuchen mit Wasser und Stabilisator verrührt.

10 Als Stabilisator werden Verbindungen entsprechend der Formel II, wobei $n = 5, 9$ und 10 und $R = \text{Nonyl-}$ bedeuten, verwendet. Angegeben wird der Äthoxylierungsgrad EO. Der eingesetzte Zeolith-A-Filterkuchen wird gemäß DE-OS 26 51 485 hergestellt und weist das dort angegebene Teilchenspektrum auf.

15

-17-

20

25

30

35

01 82 126 MS

- 17. -

	1	2	3	4	5	6
Ansatzgröße	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g
Stabilisator	EO 5	EO 9	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9	EO 5/EO 10
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsverh.	-/-	-/-	1:1	3:7	6:4	1:1
Einarbeitungsart	Dissolver/Flügelstheibe					
Einarbeitungsdauer	5'	5'	5'	5'	5'	5'
Rührgeschwindigkeit	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min
Lagertemp.	22/45°C	22/45°C	22/45°C	22/45°C	22/45°C	22/45°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
klare Phase	1mm/-	2 mm/-	-/-	-/-	1mm/-	-/-
Homogenität	4	4	2/1	2/4	4	1
Fließverhalten	2	2/3	1	2/4	4	2
Bodensatz	1mm	-/-	-/-	-/-	1mm/-	-/-
Feststoffkonz.	49,4 %	49,4 %	49,4 %	47,6 %	47,6 %	47,6 %

Beurteilung von Homogenität und Fließverhalten erfolgt nach Schulnotensystem nach der Lagerzeit. Die Viskosität wird frisch gemessen, ändert sich jedoch bei homogenen Proben während der Lagerzeit nicht.

01 82 126 MS

- 18. -

	7	8	9	10	11	12
Ansatzgröße	200 g	200 g	2 kg	2 kg	2 kg	2 kg
Stabilisator	EO 6/EO 9	EO 6/EO 10	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,3 %	1,1 %	1,5 %
Mischungsverh.	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Einarbeitungsart	Dissolver		MIG-Rührer	MIG-Rührer	MIG-Rührer	MIG-Rührer
Flügelversch.						
Einarbeitungsdauer	5'	5'	10'	10'	10'	10'
Rührgeschwindigkeit	1000 U/min	1000 U/min.	200 U/min.	200 U/min	200 U/min	200 U/min.
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
klare Phase	1 mm	1mm / -	- / -	1 mm	1 mm	1 mm
Homogenität	2	4	1	1	1	1
Fließverhalten	2	2/4	1	2	2	- / -
Bodensatz	- / -	1mm / -	- / -	- / -	1 mm	- / -
Feststoffkonz.	47,6 %	47,6 %	43,6 %	44 %	44 %	44 %
Viskosität	-	-	295 mPas	145 mPas	116 mPas	375 mPas

01 82 126 MS

- 19. -

	13	14	15	16	17	18
Ansatzgröße	2 kg	50 kg	50 kg	200 g	200 g	200 g
Stabilisator	EO 5/EO 9	EO5/EO9	EO5/EO9	EO5/EO 8	EO5/EO9	EO5/EO9
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsverh.	1:1	1:1	1:1	1:1	4:6	7:3
Einarbeitungsart	MIG-Rührer	MIG-Rührer	MIG-Rührer	Dissolver/ Flügelrührer		
Einarbeitungsdauer	10'	10'	10'	5'	5'	5'
Rührgeschwindigkeit	200 U/min	76 U/min	200 U/min	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min
Lagertemperatur	22°C	22°C	5 bis +10°C	22/45°C	22/45°C	22/45°C
Standzeit	30 Tage	35 Tage	20 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
klare Phase	1 mm	2 mm	5 mm	-/-	-/-	1mm/3mm
Homogenität	1	2	3	2	4/2	4
Fließverhalten	1	2	2	2	4/2	4
Bodensatz	-/-	3 mm	10 mm	-/-	-/-	-/-
Feststoffkon.	43,6 %	43,6 %	43,6 %	47,6 %	47,6 %	47,6 %
Viskosität	-	163 mPas	13,5 mPas	-	-	-

01 82 126 MS

- 20. -

05

	10	15	20	25	30
Ansatzgröße	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g
Stabilisator	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9	EO 7	EO 6	EO 6
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsver-	7:3	4:6	-	-	-
Einarbeitungs-					
art					Dissolver/Flügelscheibe
Einarbeitungs-					
dauer	5'	5'	5'	5'	5'
Rührgeschwin-					
digkeit	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min
Lagertemper.	22/45°C	22/45°C	22/45°C	22/45°C	22/45°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
klare Phase	-/-	1mm/-	1 mm/-	1mm/4mm	1mm/4mm
Homogenität	3/4	4/4	4/2	4/4	4/4
Fließverhalten	3/4	4/4	3/2	4/2	4/2
Bodensatz	-/-	1mm/-	-/-	3mm/3mm	3mm/3mm
Feststoffkonz.	47,6 %	47,6 %	49,4 %	47,6 %	47,6 %
Viskosität	-	-	-	-	-

01 82 126 MS

-21 -

05

	23	24	25
Ansatzgröße	50 kg	50 kg	50 kg
Stabilisator	EO 5/EO 9	EO 5/EO 9	EO 5 /EO 9
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsverhältnis	1:1	1:1	1:1
Einarbeitungsart	MIG-Rührer	MIG-Rührer	MIG-Rührer
Einarbeitungsdauer	10'	10'	10'
Rührgeschwindigkeit	200 U/min	200 U/min	200 U/min
Lagertemperatur	22°C	15°C	10°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage
klare Phase	-	-	-
Homogenität	1	1	1
Fließverhalten	1	1	1
Bodensatz	-	-	-
Feststoffkonzentration	50,0 %	50,0 %	50,0 %
Viskosität	288 m.Pas	766 m.Pas	1688 m.Pas

35

01 82 126 MS

- 22 -

Bei den folgenden Beispielen 26 bis 37 werden Verbindungen
05 der Formel II, wobei $n = 5, 9, 7$ und 12 und $R = \text{Nonyl-}$ und
 Octyl- bedeuten kann.

Der eingesetzte Zeolith A ist identisch mit dem der voran-
gestellten Beispiele 1 bis 25.

10

-23-

15

20

25

30

35

35	26	200 g	Octylphenoläthoxylat EO 5/Octylphenoläthoxy- lat EO 9	25	27	200 g	Octylphenoläthoxylat/ Nonyl- phenoläthoxylat EO 9/ Octyl- phenoläthoxylat/Nonylphenol- äthoxylat EO 5	15	28	200 g	Octylphenoläthoxylat EO 5/ Octylphenoläthoxylat/Nonyl- phenoläthoxylat EO 9	05	01 82 126 M6	- 23 -
	Ansatzgröße													
	Stabilisator													
	Konzentration	1,5 %				1,5 %				1,5 %				
	Mischungsverh.	1 : 1				1 : 1				1 : 1				
	Einarbeitungsart	Dissolver/Flügelscheibe												
	Einarbeitungsdauer	5'				5'				5'				
	Rührgeschwindigkeit	1000 U/min				1000 U/min				1000 U/min				
	Lagertemperatur	22/45°C				22/45°C				22/45°C				
	Standzeit	3 Tage				3 Tage				3 Tage				
	Klare Phase	1 mm/1 mm				-/ 1 mm				-/-				
	Homogenität	4/2				2/2				3/3				
	Fließverhalten	2/2				2/2				3/3				
	Bodensatz	1 mm/-				-/ 1 mm				-/-				
	Feststoffkonz.	50,5 %				50,5 %				50,5 %				

01 82 126 MS

- 24. -

35	Ansatzgröße	29	200 g	Octylphenoläthoxylat EO 9/Nonylphenoläth- oxylat/Octylphenol- äthoxylat EO 5	1,5 %	1 : 1	Dissolver/Flügelscheibe	5'	1000 U/min	22/45°C	3 Tage	-/-	3/3	2/2	-/-	50,5 %
35	Stabilisator	30	200 g	Octylphenoläthoxylat EO 5/Nonylphenoläth- oxylat EO 9	1,5 %	1 : 1	Dissolver/Flügelscheibe	5'	1000 U/min	22/45°C	3 Tage	-/-	2/3	2/2	-/-	50,5 %
05	Stabilisator	31	200 g	Nonylphenoläthoxylat EO 5 Octylphenoläthoxylat EO 9	1,5 %	1 : 1	Dissolver/Flügelscheibe	5'	1000 U/min	22/45°C	3 Tage	-/-	2/3	2/2	-/-	50,5 %

01 82 126 MS

- 25. -

05

10

34 200 g Octylphenoläthoxylat
EO 5/Nonylphenoläthoxy-
lat EO 5
1,5 %
1 : 1
5'
1000 U/min
22/45°C
3 Tage
1 mm/2 mm
5/5
4/5
- / 5 mm
50,5 %

15

33 200 g Octylphenoläthoxylat
Nonylphenoläthoxylat
EO 9/Nonylphenoläth-
oxylat EO 5
1,5 %
1 : 1
5'
1000 U/min
22/45°C
3 Tage
- / -
2/2
2/2
- / -
50,5 %

20

25

32 200 g Octylphenoläthoxylat
Nonylphenoläthoxylat
EO 5/ Nonylphenoläth-
oxylat EO 9
1,5 %
1 : 1
Dissolver/Flügel-scheibe
5'
1000 U/min
22/45°C
3 Tage
- / -
2/2
2/2
- / -
50,5 %

30

35

Ansatzgröße
Stabilisator

Konzentration

Mischungsverh.

Einarbeitungsart

Einarbeitungsdauer

Rührgeschwindigkeitg.

Lagertemperatur

Standzeit

Klare Phase

Homogenität

Fließverhalten

Bodensatz

Feststoffkonz.

-26-



01 82 126 MS

- 26. -

05

10

15

20

25

30

35

	35	36	37
Ansatzgröße	200 g	200 g	200 g
Stabilisator	Octylphenoläthoxy- lat EO 9/Nonylpheno- lathoxylat EO 9	Octylphenoläthoxy- lat EO 7 Nonylpheno- lathoxylat EO 7	Octylphenoläthoxy- lat EO 12/Nonylpheno- lathoxylat EO 12
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsverh.	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Einarbeitungsart	Dissolver/Flügelscheibe		
Einarbeitungsdauer	5'	5'	5'
Rührgeschwindigkeit	1000 U/min	1000 U/min	1000 U/min
Lagertemperatur	22/45°C	22/45°C	22/45°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage
klare Phase	2 mm/-	1 mm/ 1 mm	-/ 1 mm
Homogenität	5/2	5/5	5/4
Fließverhalten	5/2	5/5	3/3
Bodensatz	-/-	2mm/-	-/-
Feststoffkonz.	50,5 %	50,5 %	50,5 %

Beurteilung von Homogenität und Fließverhalten erfolgt nach Schulnotensystem nach der Lagerzeit. Die Viskosität wird frisch gemessen, ändert sich jedoch bei homogenen Proben während der Lagerzeit nicht.

01 82 126 MS

- 1 -

05 Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main

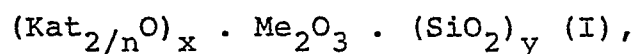
10 Wässrige stabile Suspension wasserunlöslicher, zum
Binden von Calciumionen befähigter Silikate und deren
Verwendung zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln

15 Patentansprüche

1. Wässrige pumpfähige, stabile Suspensionen eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigten Silikates, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension

20 A) als zum Binden von Calcium befähigtes Silikat 0,5 bis 80 Gewichtsprozent einer feinverteilten, gebundenes Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen Verbindung der allgemeinen Formel

25



30 in der Kat. ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten und

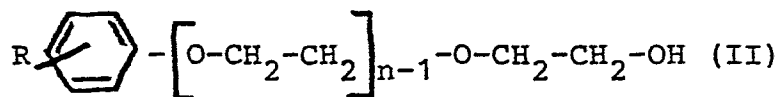
B) als dispergierend wirkenden Bestandteil 0,5 bis 6 Gewichtsprozent eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Alkylphenoläthoxylaten der Formel

35

01 82 126 MS

- 2. -

05



enthält.

10

15

20

25

30

35

2. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A kristallin ist.
3. Suspension nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I der Komponente A y eine Zahl von 1,3 bis 4 bedeutet.
4. Suspension nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein Zeolith A ist.
5. Suspension nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus einer Mischung von zwei Alkylphenoläthoxylaten der Formel II, besteht in der bei dem einen Alkylphenoläthoxylat n = 2 bis 7 und bei dem anderen Alkylphenoläthoxylat n = 8 bis 15 bedeutet.
6. Suspension nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der beiden Alkylphenoläthoxylate 1:9 bis 9:1 beträgt.
7. Verwendung der wässrigen Suspension nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung pulverförmiger Wasch- und Reinigungsmittel.



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-2 615 698 (HENKEL & CIE) * Anspruch 1 *		C 11 D 3/12
D,A	DE-A-2 412 837 (HENKEL & CIE) * Ansprüche 1-4 *		
A	EP-A-0 016 344 (BASF AG) * Anspruch 1 *		
A	DE-A-2 544 019 (HENKEL & CIE) * Anspruch 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 24-05-1983	Prüfer SCHULTZE D
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>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</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			