

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 183 945
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85112884.3

(51) Int. Cl.⁴: C 11 D 3/12

(22) Anmeldetag: 11.10.85

(30) Priorität: 05.12.84 DE 3444311

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.86 Patentblatt 86/24

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

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

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

(72) Erfinder: Bergmann, Roland
Rue d'Acheres 5a
D-6451 Grosskrotzenburg(DE)

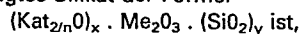
(72) Erfinder: Stadtmüller, Günter
Kapellenstrasse 31
D-8755 Alzenau 3(DE)

(72) Erfinder: Diener, Sigrid
Bezirksstrasse 10
D-8755 Alzenau 2(DE)

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

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

Die Suspension enthält neben Wasser die Komponenten A und B, wobei die Komponente A ein zum Binden von Calcium befähigtes Silikat der Formel



und die Komponente B ein als Dispergiermittel wirkendes Gemisch mindestens zweier Fettalkoholpolyglykoether auf Basis Isotridecylalkohol oder einem aliphatischen C₁₃-Alkohol die durch die folgenden Kenndaten gekennzeichnet sind:

a) Fettalkoholpolyglykoether mit 4, 5 bis 5,5 EO
Trübungspunkt DIN 53 917 56 bis 60°C
Erstarrungspunkt +4 bis -25°C
Viskosität bei 50°C 13 bis 28 m Pas
Dichte bei 50°C 0,94 bis 0,96 g/lm

b) Fettalkoholpolyglykoether mit 6 bis 8 EO
Erstarrungspunkt +12 bis -16°C
Trübungspunkt nach DIN 53 917 66 bis 74°C
Viskosität bei 50°C 18 bis 28 m Pas
Dichte bei 50°C 0,96 bis 0,98g/ml

ist.

EP 0 183 945 A2

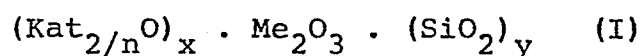
01 84 215 MS

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 Durchführung der Verfahren geeignete Wasch- und Reinigungsmittel vorgeschlagen, bei welchen die Funktion (Builder) der Calciumkomplex bindenden Phosphate ganz oder teilweise von zum Binden von Calcium befähigten, feinverteilten, im allgemeinen gebundenes Wasser enthaltenden, wasserunlöslichen Aluminiumsilikaten übernommen 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 Wertigkeit 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.

-4-

35

01 84 215 MS

- 2 -

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

10 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 20 800°C erreicht wird. Bei dieser Trocknung wird sowohl das anhaftende als auch das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

25 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 30 feuchten Verbindungen wenigstens mit einem Teil der übrigen Bestandteile des herzustellenden Mittels und führt das Gemisch durch bekannte Maßnahmen, wie zum Beispiel Sprühtrocknen, in das fertige Wasch- oder Reinigungsmittel als Endprodukt, 35 beispielsweise in ein schüttfähiges Endprodukt, über.

01 84 215 MS

- 3. -

Im Rahmen des vorstehend skizzierten Herstellungsverfahrens
05 für Wasch- oder Reinigungsmittel werden die Aluminiumsili-
kate u.a. in Form einer wässrigen Suspension angeliefert bzw.
eingesetzt. Da der Transport u.a. über längere Strecken er-
folgt, werden an die Suspensionseigenschaften - wie z.B. Sus-
pensionsstabilität und Pumpbarkeit - der in wässriger Phase
10 dispergierten Aluminiumsilikate bestimmte Forderungen ge-
stellt.

Es ist bekannt zur Stabilisierung von Aluminiumsilikatsuspen-
sionen Alkylphenolethylenaddukte zu verwenden. (DE-OS 26 15 698,
15 DE-OS 32 09 631). Hier werden 50 % und mehr erreicht.

Weiterhin sind Suspensionen bekannt, die neben dem Alkalialu-
miniumsilikat als Stabilisator Ethoxylierungsprodukte von
10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden, vorzugsweise unge-
20 sättigten Alkoholen mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid pro Mol des
Alkohols enthalten (DE-OS 25 27 388, DE-OS 26 15 698). Mit
den Dispergiermitteln aus den letztgenannten Anmeldungen konnte
man bisher nur eine Feststoffkonzentration von maximal 38 Gew.-%
in der Suspension erreichen.

25

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Mischungen von Alkylalko-
holethoxylaten in ganz besonderem Maße die Fähigkeit besitzen,
Suspensionen der Calcium bindenden Aluminiumsilikate derart zu
stabilisieren, daß diese selbst bei hohem Feststoffgehalt lange
30 Zeit stabil und auch nach langem Stehen noch einwandfrei pump-
bar sind.

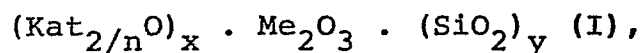
Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige pumpfähige, stabile
Suspension eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen
35 befähigten Silikates, die einen dispergierend wirkenden Be-

01 84 215 MS

- 4 -

standteil enthält, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie
05 neben Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension,

A) als wasserunlösliches, zum Binden von Calcium befähigtes
Silikat in einer Menge von 0,5 bis 70 Gewichtsprozent eine
feinverteilte, gebundenes Wasser enthaltende, synthetisch
10 hergestellte, wasserunlösliche, kristalline 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
15 und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten, und

B) als dispergierend wirkenden Bestandteil in einer Menge von
0,5 bis 6 Gewichtsprozent ein Gemisch mindestens zweier
unterschiedlicher Fettalkoholpolyglykoether auf Basis
20 Isotridecylalkohol oder einem aliphatischen C_{13} -Alkohol
und Ethylenoxid, die durch die folgenden Kenndaten gekennzeichnet sind:

a) Fettalkoholpolyglykoether mit 4,5 bis 5,5 EO
25 Trübungspunkt DIN 53 917 56 bis 60°C
Erstarrungspunkt +4 bis -25°C
Viskosität bei 50°C 13 bis 28 m Pas
Dichte bei 50°C 0,94 bis 0,96 g/ml

b) Fettalkoholpolyglykoether mit 6 bis 8 EO
30 Trübungspunkt nach DIN 53 917 66 bis 74°C
Erstarrungspunkt +12 bis -16°C
Viskosität bei 50°C 18 bis 28 m Pas
Dichte bei 50°C 0,96 bis 0,98 g/ml

35 enthält.

01 84 215 MS

- 5. -

In der erfindungsgemäßen Suspension kann die Komponente A kristallin sein.

05

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

10

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

15

Die vorstehend genannten Verbindungen sind, neben Wasser, die wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Suspension. Es können jedoch auch weitere Bestandteile enthalten sein, so z.B. schaumdämpfende Zusätze bzw. sogenannte Lösungsvermittler, d.h. Verbindungen, die die Löslichkeit der zugesetzten Dispergiermittel in der wässrigen Phase verbessern. Als Schaumdämpfer können die üblichen schaumdämpfenden Substanzen, beispielsweise schaumdämpfende Seife, Silikonentschäumer, schaum-

20

dämpfende Triazinderivate, die sämtlich der Fachwelt bekannt und geläufig sind, eingesetzt werden. Ein derartiger Zusatz ist im allgemeinen nicht erforderlich; bei schäumenden Dispergiermitteln kann er jedoch - insbesondere bei höheren Alkylbenzolsulfonsäure-Einsatzmengen - erwünscht sein.

25

Auch ein Zusatz von lösungsvermittelnden Substanzen ist im allgemeinen nicht erforderlich, kann jedoch angezeigt sein, wenn die erfindungsgemäße Suspension als stabilisierendes Mittel ein hydrophiles, aber wenig in Wasser lösliches

30

Kolloid, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, enthält. Vorteilhaft wird z.B. ein Lösungsvermittler - sehr geeignet ist Dimethylsulfoxid - eingesetzt, wenn die Einsatzkonzentration eines in Wasser nur wenig löslichen Stabilisierungsmittels höher ist als etwa 1 %. Der Anteil des Lösungsvermittlers

35

an der Gesamtsuspension kann beispielsweise in der gleichen

Größenordnung wie der Anteil des Stabilisierungsmittels
05 liegen. Weitere als Lösungsvermittler geeignete Verbindun-
gen sind der Fachwelt allgemein bekannt; hydrotrophe Mit-
tel 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-
15 reicht wird. Bei dieser Trocknung wird sowohl das anhaftende
als auch das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

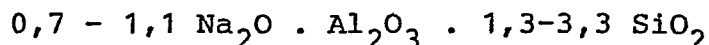
Die Aluminiumsilikate können natürlich vorkommende oder aber
synthetisch hergestellte Produkte sein, wobei die synthetisch
20 hergestellten Produkte bevorzugt sind. Die Herstellung kann
z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasser-
löslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser erfolgen. Zu
diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien
miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende
25 Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden
Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in
festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesen-
heit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus
 $\text{Al}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkali-
30 silikat- bzw. Alkalialuminat-Lösungen Aluminiumsilikate her-
stellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten
Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung
auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimensionale Raumbgitter-
struktur aufweisen.

35

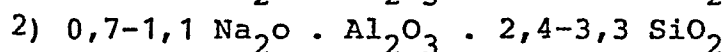
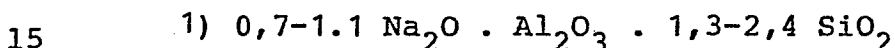
01 84 215 MS

-7. -

05 Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g AS meist bei etwa 100 bis 180 mg CaO/g AS liegende Calciumbindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



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



Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

20 Das in wässriger Suspension vorliegende kristalline Aluminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Die Aluminiumsilikate brauchen jedoch nach ihrer Herstellung zur Bereitung einer erfindungsgemäßen Suspension überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann - und dies ist besonders vorteilhaft - eine von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden.

30 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, d.h. die Größe der bei der Fällung und gegebenenfalls der anschließenden Kristallisation anfallenden Teilchen. Mit beson-

35

01 84 215 MS

- 8. -

05 derem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0.01 μm , insbesondere von 8 bis 0,1 μm bestehen.

Vorzugsweise enthaltend diese Aluminiumsilikate keine Primär-
10 bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmessern oberhalb von 45 μm . Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden entstanden sind, bezeichnet.

15 Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine
20 Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbunden wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente A pulverförmiger Zeolith des Typs A
25 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, DE-OS 26 51 437, DE-OS 26 51 445 oder DE-OS 26 51 485 hergestellt werden. Sie weisen dann die dort angegebenen Teilchenverteilungskurven auf.
30

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

Die Konzentration der Aluminiumsilikate, insbesondere des pulverförmigen Zeolithen A kann bevorzugt 44 bis 53 Gew.-%, insbesondere 46 bis 52 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, und mehr betragen.

Die Komponente B - der dispergierend wirkende Bestandteil - besteht aus einem Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Fettalkoholpolyglykoethern. Das Mischungsverhältnis dieser Fettalkoholpolyglykoether kann beliebig sein.

Bevorzugt kann das Mischungsverhältnis - wenn nicht mehr als zwei Fettalkoholether eingesetzt werden - 7:3 bis 2:8, d.h. 7 Teile Ether a) zu 3 Teile Ether b) bis zu 2 Teilen des Ethers a) zu 8 Teilen des Ethers b) der Formel B betragen.

In einer besonderen Ausführungsform kann das Mischungsverhältnis 1:1 betragen.

Die Konzentration der Komponente B in der wässrigen Suspension kann, bezogen auf die Suspension, vorzugsweise von 1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1,4 bis 1,6 Gew.-% betragen. Diese Konzentration ist ausreichend, eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und mehr zu stabilisieren.

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 die Komponente B bei Raumtemperatur flüssig ist und daher nicht aufgeheizt werden braucht.

Von besonderem Vorteil ist, daß in der erfindungsgemäßen Suspension deutlich höhere Feststoffgehalte von bis zu 53 Gew.-%, bezogen auf den bei 800°C getrockneten Zeolithen, erreicht werden können.

Grundsätzlich kann die erfindungsgemäße, wässrige Suspension
05 außer den genannten Bestandteilen A und B und außer gegebenen-
falls von Ausgangsmaterialien für die Herstellung dieser Be-
standteile noch verbleibenden Stoffen auch weitere Bestand-
teile in vergleichsweise geringen Mengen enthalten. Ist eine
Weiterverarbeitung der Suspension zu Wasch- und Reinigungsmit-
10 teln vorgesehen, so handelt es sich bei den zusätzlich vorlie-
genden Stoffen zweckmässigerweise um Stoffe, die als Bestand-
teile von Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind.

Einen Anhaltspunkt über die Stabilität der erfindungsgemäßen
15 Suspension gibt ein einfacher Test, bei welchem die Aluminium-
silikatsuspension der gewünschten Konzentration hergestellt
wird, und ein erfindungsgemäßes Dispergiermittel und gegebe-
nenfalls weitere Stoffe, beispielsweise Waschmittelbestand-
teile wie Pentanatriumtriphosphat, in verschiedenen Mengen
20 enthält. Der Einfluß des zugesetzten Stoffes kann dann im Ab-
setzverhalten der Suspension visuell beobachtet werden. Nach
24stündigem Stehen soll die Suspension im allgemeinen höch-
stens so weit abgesetzt sein, daß die überstehende klare bzw.
von Silikatteilchen freie Lösung nicht mehr als 20 %, vorzugs-
25 weise 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 Rohr- bzw.
30 Schlauchleitungen einwandfrei wieder umgepumpt werden kann.
Das Absetzverhalten der gegebenenfalls noch weitere Bestand-
teile enthaltenden Suspension wird bei Raumtemperatur - bei
einer Gesamthöhe der Suspension von 10 cm - geprüft. Sie sind
auch nach 4 bzw. 8 Tagen einwandfrei pumpfähig. Auch diese An-

01 84 215 MS

- 11. -

gaben zur Suspensionsstabilität geben nur Anhaltspunkte; es
 05 hängt vom jeweiligen Einzelfall ab, welche Suspensionsstabi-
 lität einzustellen ist. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Sus-
 pension als Stammsuspension zur längeren Lagerung in einem
 Reservoir, aus welchem sie nach Bedarf durch Pumpen abgezogen
 werden können, kann es zweckmäßig sein, den Anteil sonstiger
 10 Bestandteile beispielsweise von Wasch- und Reinigungsmitteln
 gering zu halten oder auf diese ganz zu verzichten.

Die Suspension kann durch einfaches Vermischen ihrer Bestand-
 teile hergestellt werden, wobei die Aluminiumsilikate z.B.
 15 als solche oder - gegebenenfalls von der Herstellung her -
 bereits feucht bzw. in wässriger Suspension befindlich ein-
 gesetzt werden können. Besonders vorteilhaft ist es, zu den
 von ihrer Herstellung her noch feuchten Aluminiumsilikaten,
 die z.B. als Filterkuchen vorliegen können, die Komponente B
 20 einzurühren.

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

Die erfindungsgemäße Suspension zeichnet sich durch hohe Sta-
 bilität aus. Sie weist vorallem im Niedrigtemperaturbereich
 eine niedrige Viskosität, die deutlich unter der Viskosität
 30 bekannter Suspensionen liegt, auf. Dabei ist bei der erfin-
 dungsgemäßen Suspension das rheopexe Fließverhalten aufge-
 hoben. Ihre stabilisierende Wirkung ist insbesondere bei Alu-
 miniumsilikaten mit Teilchengrößen von 5 bis 30 µm besonders
 wertvoll. Sie ist pumpbar, so daß sie eine einfache Handhabung

35

01 84 215 MS

- 12. -

feuchter Aluminiumsilikate ermöglicht. Selbst nach längeren
05 Unterbrechungen im Pumpvorgang ist die Suspension einwandfrei
umpumpbar. Auf Grund ihrer hohen Stabilität ist die Suspension
auch in üblichen Tank- und Kesselwagen transportierbar, ohne
daß dabei eine Bildung unbrauchbarer bzw. störender Rückstände
zu befürchten ist. Damit ist die Suspension hervorragend als
10 eine Lieferform von Aluminiumsilikaten für die Lieferung an
beispielsweise Waschmittelhersteller geeignet.

Die Suspension läßt sich bei Raumtemperatur oder auch bei
höheren Temperaturen aufbewahren, durch Rohrleitungen, Pumpen
15 oder auf andere Weise transportieren. Meist erfolgt die Hand-
habung der Suspension bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur
- meist bevorzugt - und etwa 50°C.

Besonders geeignet ist die erfindungsgemäße Suspension für die
20 Weiterverarbeitung zu trocken erscheinenden, schütt- bzw. rief-
fähigen Produkten, also beispielsweise zur Herstellung von
pulverförmigen Wasserenthärtungsmitteln, z.B. auf dem Wege der
Sprühtrocknung. Damit ist die Suspension von erheblicher Be-
deutung bei der Herstellung von pulverförmigen Waschmitteln.
25 Es treten keine lästigen Rückstände bei der Zufuhr der wäßrigen
Suspension zur Trocknungsapparatur auf. Ferner hat sich ge-
zeigt, daß die Suspension der Erfindung eine Verarbeitung zu
außerordentlich staubfreien Produkten ermöglicht.

30 Aufgrund ihrer besonderen Stabilität ist die erfindungsgemäße
Suspension bereits als solche, d.h. ohne weitere Verarbeitung
mit oder ohne weitere waschend, bleichend und/oder reinigend
wirkenden Zusätzen, beispielsweise als Wasserenthärtungsmittel,
Wasch- oder Reinigungsmittel und insbesondere als flüssige
35 Scheuermittel mit erhöhter Suspensionsstabilität verwendbar.

01 84 215 MS

- 13 -

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

10 Die erfindungsgemäße Suspension ist insbesondere zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet.

15 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 schüttfähiges Produkt über. Dabei werden die oben definierten Aluminiumsilikate in Form der erfindungsgemäßen Suspension eingesetzt. Die erfindungsgemäße Suspension kann nach beliebigen bekannten Verfahren bei der Herstellung von festen, 20 schüttfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet werden.

Insbesondere geht man bei der Herstellung von pulverförmigen, rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln so vor, daß man eine erfindungsgemäße Suspension - beispielsweise aus einem 25 Vorratsbehälter - mit wenigstens einem waschend, bleichend oder reinigend wirkenden Bestandteil des herzustellenden Mittels vermischt und das Gemisch anschließend nach einem beliebigen Verfahren in das pulverförmige Produkt überführt. Vorteilhaft wird ein Komplexbildner zugesetzt, d.h. eine 30 Verbindung, die die für die Wasserhärte verantwortlichen Erdalkalimetallionen, insbesondere Magnesium- und Calciumionen, komplex zu binden vermag.

-16-

35

01 84 215 MS

- 14 -

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

Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Suspension mit zur
Bindung von Kristallwasser befähigten Substanzen vereinigt wer-
den. Zweckmäßigerweise erfolgt dies durch Aufsprühen der Sus-
10 pension auf die in einem Mischer vorgelegten, zur Bindung von
Kristallwasser befähigten Verbindungen, so daß bei ständigem
Durchmischen schließlich ein festes, trocken erscheinendes Pro-
dukt erhalten wird. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Sus-
pension jedoch, mit wenigstens einer weiteren waschend, blei-
15 chend oder reinigend wirkenden Verbindung in Form eines "Slurry"
vermischt und der Zerstäubungstrocknung unterworfen. Hierbei
zeigen sich weitere überraschende Vorteile der beanspruchten
Aluminiumsilikat-Suspension. Es hat sich nämlich gezeigt, daß
bei Einsatz der erfindungsgemäßen Suspension bei der Zerstäu-
20 bungstrocknung sehr staubarme Produkte erhalten werden können.
Die durch Zerstäubungstrocknung erhaltenen Produkte weisen ein
hohes Calciumbindevermögen auf und sind gut benetzbar.

Waschmittel, die unter Verwendung der oben beschriebenen Sus-
25 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-
Suspensionen vorliegen, gehörendes wasserlösliches Tensid.
30 Sie enthalten neben wenigstens einer weiteren Verbindung, die
waschend, bleichend oder reinigend wirkt und anorganisch oder
organisch ist, als Calcium bindende Verbindung ein wie oben
definiertes Aluminiumsilikat. Darüber hinaus können in der-
artigen Mitteln sonstige übliche, meist in geringeren Mengen
35 anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sein.

05 Beispiele

Es wird ein Zeolith-A-Filterkuchen gemäß DE-OS 26 51 485 hergestellt. Der dabei erhaltene pulverförmige Zeolith des Typs A weist das dort angegebene Teilchenspektrum auf.

10 Der Zeolith-A-Filterkuchen (Komponente A) wird mit einem Dissolver aufgerührt und anschließend in einem 50 l Gefäß auf 45°C temperiert. Dort wird der Stabilisator (Komponente B) mit 75 - 76 U/min mit einem MIG-Rührer 15' eingerührt, wobei
15 die Temperatur des Slurries auf 50°C ansteigt.

Es werden die folgenden Substanzen als Stabilisator (Komponente B) eingesetzt. Die Trübungspunkte dieser Stabilisatoren werden nach DIN 53 917, Seite 3, Punkt 8.2 10 % in 25 %iger
20 Butyldiglykollösung (BDG-Lösung) bestimmt.

1. Ethoxylat A

Isotridecylalkoholethoxylat 5 Mol EO
Trübungspunkt 58°C
Erstarrungspunkt $0 \pm 4^\circ\text{C}$
25 Viskosität bei 50°C 17 ± 4 m Pas
Dichte bei 50°C 0,95 g/ml

2. Ethoxylat B

30 Isotridecylalkoholethoxylat 5 Mol EO
Trübungspunkt 57°C
Erstarrungspunkt $-21 \pm 4^\circ\text{C}$
Viskosität bei 50°C 24 ± 4 m Pas
35 Dichte bei 50°C 0,95 g/ml

01 84 215 MS

- 16 -

3. Ethoxylat C

05

Isotridecylalkoholethoxylat 6,5 Mol EO

Trübungspunkt 67°C

Erstarrungspunkt $-12 \pm 4^\circ\text{C}$ Viskosität bei 50°C 24 ± 4 m Pas

10

Dichte bei 50°C 0,97 g/ml

4. Ethoxylat D

15

Isotridecylalkoholethoxylat 6.75 Mol EO

Trübungspunkt 68°C

Erstarrungspunkt $-1 \pm 4^\circ\text{C}$ Viskosität bei 50°C 22 ± 4 m Pas

Dichte bei 50°C 0,97 g/ml

20

5. Ethoxylat E

Isotridecylalkoholethoxylat 8 Mol EO

Trübungspunkt 73°C

25

Erstarrungspunkt $+12 \pm 4^\circ\text{C}$ Viskosität bei 50°C $23 \pm$ m Pas

Dichte bei 50°C 0,98 g/ml

6. Ethoxylat F

30

Isotridecylalkoholethoxylat 8 Mol EO

Trübungspunkt 74°C

Erstarrungspunkt $-4 \pm 4^\circ\text{C}$ Viskosität bei 50°C 24 ± 4 m Pas

Dichte bei 50°C 0,97 g/ml

35

01 84 215 MS

- 17 -

05 Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich Vergleichsversuche mit den folgenden Isotridecylalkoholethoxylaten durchgeführt. Diese Ethoxylate unterscheiden sich von den erfindungsgemäß eingesetzten Ethoxylaten vorallem in ihrem Ethoxylierungsgrad und in ihrem Trübungspunkt:

10

7. Ethoxylat G

Isotridecylalkoholethoxylat 6 Mol EO

Trübungspunkt 63°C

Erstarrungspunkt $5 \pm 4^\circ\text{C}$

15

Viskosität bei 50°C 18 ± 4 m Pas

Dichte bei 50°C 0,96 g/ml

8. Ethoxylat H

20

Isotridecylalkoholethoxylat 6 Mol EO

Trübungspunkt 64°C

Erstarrungspunkt $-14 \pm 4^\circ\text{C}$

Viskosität bei 50°C 20 ± 4 m Pas

Dichte bei 50°C 0,95 g/ml

25

9. Ethoxylat I

Isotridecylalkoholethoxylat 3 Mol EO

Trübungspunkt 36°C

Erstarrungspunkt $-8 \pm 4^\circ\text{C}$

30

Viskosität bei 50°C 12 ± 4 mPas

Dichte bei 50°C 0,92 g/ml

35

01 84 215 MS

- 18. -

10. Ethoxylat K

05 Isotridecylalkoholethoxylat 3 Mol EO
 Trübungspunkt 34°C
 Erstarrungspunkt $< - 25^{\circ}\text{C}$
 Viskosität bei 50°C 15 ± 4 m Pas
 Dichte bei 50°C 0,90 g/ml

10

11. Ethoxylat L

 Isotridecylalkoholethoxylat 9 Mol EO
 Trübungspunkt 78°C
 Erstarrungspunkt $+ 2 \pm 4^{\circ}\text{C}$
 15 Viskosität bei 50°C 27 ± 4 m Pas
 Dichte bei 50°C 1,0 g/ml

20 Die erhaltene Suspension wird nach längerer Lagerung bei einer
 konstanten Temperatur in Bezug auf die klare Phase über den
 abgesetzten Feststoff, die Homogenität, das Fließverhalten
 und den Bodensatz beurteilt. Die Ergebnisse sind in den fol-
 genden Tabellen aufgeführt:

25

-21-

30

35

05

10

15

20

25

30

35

Die Beispiele 1 bis 10 sind Beispiele gemäß Erfindung:

Stabilisator	1. 200 g Ansatz Ethoxylat A + D	2. 200 g Ansatz Ethoxylat B + F	3. 50 kg Ansatz Ethoxylat A + D	4. 50 kg Ansatz Ethoxylat B + F
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsver- hältnis	1:1	1:1	1:1	7:3
Lagertemperatur	22°C/45°C	22°C/45°C	22°C	22°C/45°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3/7/10/14 Tage	3 Tage
Klare Phase mm	0/0	1/1	0/0/0/0	0/0
Homogenität	1/1	3/3	1/1/1/1	2/1
Fließverhalten	1/1	2/2	1/2/2/2	2/1
Bodensatz mm	0/0	0/0	0/2/2/2	1/0

Stabilisator	5. 50 kg Ansatz Ethoxylat B+C	6. 50 kg Ansatz Ethoxylat B + C	7. 200 g Ansatz Ethoxylat B + C	8. 200 g Ansatz Ethoxylat B + C
Konzentration	1,5 %	1,2 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsver- hältnis	1:1	1:1	6:4	4:6
Lagertemperatur	22°C/45°C/8°C	22°C	22°C/45°C	22°C/45°C
Standzeit	3 Tage	7 Tage	3 Tage	3 Tage
Klare Phase mm	0/0/0	0	2/3	1/3
Homogenität	1/2/1	2	2/2	2/2
Fließverhalten	1/1/1	2	1/1	1/1
Bodensatz mm	0/0/0	0	0/0	0/2

01 84 215 MS

- 20. -

05	Stabilisator	⑨ 200 g Ansatz	⑩ 200 g Ansatz
		Ethoxylat B + C	Ethoxylat B + C
	Konzentration	1,5 %	1,5 %
	Mischungsverhältnis	3:7	2:8
	Lagertemperatur	22°C/45°C	22°C/45°C
	Standzeit	3 Tage	3 Tage
10	Klare Phase mm	0/2	0/2
	Homogenität	1/2	1/1
	Fließverhalten	1/1	1/1
	Bodensatz mm	0/0	0/0

15

-23-

20

25

30

35

05

10

15

20

25

30

35

Die Beispiele 11 bis 22 sind Vergleichsbeispiele:

Stabilisator	11. 200 g Ansatz Ethoxylat A + I	12. 200 g Ansatz Ethoxylat A + G	13. 200 g Ansatz Ethoxylat G + D	14. 200 g Ansatz Ethoxylat D + E
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Mischungsver- hältnis	1:1	1:1	1:1	1:1
Lagertemperatur	22°C	22°C/45°C	22°C/45°C	22°C/45°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
Klare Phase mm	3	2/2	3/1	4/2
Homogenität	5	4/4	4/3	4/3
Fließverhalten	5	4/4	4/2	4/2
Bodensatz mm	-	0/2	15/2	0/0

Stabilisator	15. 200 g Ansatz Ethoxylat H + L	16. 50 kg Ansatz Ethoxylat B + L	17. 200 g Ansatz Ethoxylat G	18. 200 g Ansatz Ethoxylat A
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,4 %	1,5 %
Mischungsver- hältnis	1:1	1:1		
Lagertemperatur	22°C/45°C	22°C/8°C	22°C/45°C	22°C/45°C
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
Klare Phase mm	6/2	2/5	4/4	5/5
Homogenität	4/3	3/3	4/4	5/5
Fließverhalten	4/2	3/4	4/4	5/5
Bodensatz mm	1/3	20/20	2/2	-/-

	05	10	15	20	25	30	35
Stabilisator	(19) 200 g Ansatz Ethoxylat E	(20) 200 g Ansatz Ethoxylat D	(21) 200 g Ansatz Ethoxylat B	(22) 200 g Ansatz Ethoxylat F			
Konzentration	1,5 %	1,5 %	1,5 %	1,5 %			
Lagertemperatur	22°C/45°C	22°C/45°C	22°C/45°C	22°C/45°C			
Standzeit	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage			
Klare Phase mm	4/4	5/2	3/3	5/5			
Homogenität	5/5	5/3	4/4	5/3			
Fließverhalten	5/4	5/3	4/4	5/3			
Bodensatz mm	-/0	2	3/12	0/-			

01 84 215 MS

- 23. -

Viskosität

05

Suspension mit Nonylphenoethoxylat stabilisiert gemäß
DE-OS 32 09 631, Beispiele 23-25 hat die Viskosität

bei 22°C von 288 m Pas

bei 15°C von 766 m Pas

10

bei 10°C von 1688 m Pas

Erfindungsgemäße Suspension gemäß Beispiel (5) bzw. (6) der
vorliegenden Erfindung hat eine Viskosität

15

bei 40°C von 143 m Pas

bei 20°C von 146 m Pas

bei 10°C von 173 m Pas

Es wird nahezu keine Viskositätsveränderung festgestellt.

20

Ergebnis:

Die erfindungsgemäße Suspension hat vorteilhafterweise eine
im Vergleich zum Stand der Technik deutlich niedrigere Viskosität.

25

Von besonderem Vorteil ist, daß die niedrige Viskosität auch
bei niedrigen Temperaturen nahezu unverändert erhalten
bleibt.

30

35

01 84 215 MS

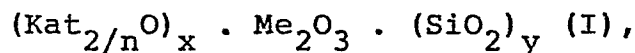
05 Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main

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

15 Patentansprüche

1. Wässrige pumpfähige, stabile Suspension eines wasserun-
löslichen, zum Binden von Calciumionen befähigten Silika-
tes, die einen dispergierend wirkenden Bestandteil ent-
20 hält, dadurch gekennzeichnet, daß sie, neben Wasser, be-
zogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension,

A) als wasserunlösliches zum Binden von Calcium befähigtes
Silikat in einer Menge von 0,5 bis 70 Gewichtsprozent
eine feinverteilte, gebundenes Wasser enthaltende, syn-
25 thetisch hergestellte, wasserunlösliche kristalline
Verbindung der allgemeinen Formel



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

01 84 215 MS

- 2. -

05 B) als dispergierend wirkenden Bestandteil in einer Menge
von 0,5 bis 6 Gewichtsprozent ein Gemisch mindestens
zweier unterschiedlicher Fettalkoholpolyglykoether auf
Basis Isotridecylalkohol oder einem aliphatischen C₁₃-
Alkohol und Ethylenoxid, die durch die folgenden Kenndaten
gekennzeichnet sind:

10

a) Fettalkoholpolyglykoether mit 4,5 bis 5,5 EO

Trübungspunkt DIN 53 917 56 bis 60°C

Erstarrungspunkt +4 bis -25°C

Viskosität bei 50°C 13 bis 28 m Pas

15

Dichte bei 50°C 0,94 bis 0,96 g/ml

b) Fettalkoholpolyglykoether mit 6 bis 8 EO

Trübungspunkt nach DIN 53 917 66 bis 74°C

Erstarrungspunkt +12 bis -16°C

20

Viskosität bei 50°C 18 bis 28 m Pas

Dichte bei 50°C 0,96 bis ,098 g/ml

enthält.

25 2. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Komponente A kristallin ist.

30 3. Suspension nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, 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 gekenn-
zeichnet, daß die Komponente A ein Zeolith A ist.

35 5. Verwendung der wässrigen Suspension nach den Ansprüchen 1
bis 4 zur Herstellung pulverförmiger Wasch- und Reinigungs-
mittel.