11 Veröffentlichungsnummer:

0 195 127

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85115964.0

,

(22) Anmeldetag: 13.12.85

(51) Int. Cl.4: C 11 D 3/12

C 11 D 3/22

(30) Priorität: 09.02.85 DE 3504450

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.09.86 Patentblatt 86/39

(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)

(2) Erfinder: Diehl, Manfred, Dr. Zeisselstrasse 7 D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Waschmittelbuilder.

67) Granulierter Waschmittelbuilder, bestehend aus:

70 bis 80 Gew. -% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenes Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen Verbindung der allgemeinen Formel

 $(Kat_{2/n}O)_x \cdot Me_2O_3 \cdot (SiO_2)_y (I),$

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,

4 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat

2 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid

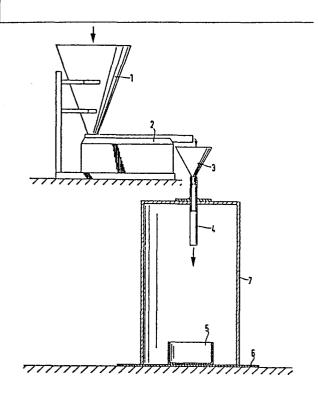
0 bis 1 Gew.-% Alkali

0,5 bis 1 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose

Rest

est Wasser,

kann durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension, in der alle Komponenten dispergiert bzw. gelöst sind, hergestellt werden.



Jirg.1



05 Degussa Aktiengesellschaft 6000 Frankfurt am Main 1

Waschmittelbuilder

10

Pulverförmiger Zeolith des Typs A, der als Phosphatsubstitut in Waschmitteln eingesetzt werden kann, stellt aufgrund seiner kleinen Teilchengrösse ein klumpiges, zur Agglomeration neigendes Pulver dar. Es ist schwierig, dieses Zeolithpulver mit den übrigen Waschmittelbestandteilen zu einem homogenen Pulver zu vermischen. Erschwerend wirkt, daß das fertige Gemisch wieder zum Entmischen neigt.

Um dieses Mischproblem zu vermeiden, werden den bereits sprühgetrockneten Waschmittelkomponenten Zeolithgranulate zugesetzt. Diese Zeolithgranulate werden u.a. durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension des Zeolithpulvers unter Zusatz von weiteren Waschmittelbestandteilen hergestellt.

25

Es ist bekannt, Zeolithsuspensionen mit Natriumsulfat zu versetzen, zu Zeolithgranulaten sprühzutrocknen und den übrigen Waschmittelbestandteilen zuzumischen (vgl.EP-OS 870 Kali-Chemie). Diese bekannten Zeolithgranulate haben den Nachteil, daß sie nicht die an sie gestellten Anforderungen erfüllen. So ist es notwendig, daß das Zeolithgranulat ein unvermindertes Calciumbindevermögen, eine gute Redispergierbarkeit und eine gute Transport- und Kornstabilität aufweist. Von besonderem Belang ist ein möglichst niedriger Staubgehalt.

0185 110 MS -

Gegenstand der Erfindung ist ein granulierter Waschmittel-05builder, bestehend aus:

2 -

70 bis 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenes Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen Verbindung der allgemeinen Formel

$$(Kat_{2/n}O)_x \cdot Me_2O_3 \cdot (SiO_2)_y$$
 (I),

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

4 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat

2 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid

0 bis 1 Gew.-% Alkali

0,5 bis 1 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder

Methylcellulose

Rest Wasser

Die dem erfindungesgemäßen Waschmittelbuilder kann die Komponente gemäß der Formel I kristallin sein. 25

Bevorzugterweise kann die Komponente gemäß der Formel I ein Aluminiumsilikat eingesetzt werden.

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

Die kristalline Komponente gemäß der Formel I kann in einer bevorzugten Ausführungsform ein Zeolith des Typs A sein.



struktur aufweisen.

05 Die Aluminiumsilikate gemäß der Formel I können natürlich vorkommende oder aber synthetisch hergestellte Produkte sein, wobei die synthetisch hergestellten Produkte bevorzugt sind. Die Herstellung kann z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser er-10 folgen. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man 15 bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus Al (OH) 2, Al 203 oder SiO2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Alkalialuminat-Lösungen Aluminiumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung 20 auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimensionale Raumgitter-

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:

$$0.7 - 1.1 \text{ Na}_{2}0 \cdot \text{Al}_{2}0_{3} \cdot 1.3 - 3.3 \text{ SiO}_{2}$$

Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristall-30 strukturen (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:

2)
$$0,7-1,1$$
 Na_2O . Al_2O_3 . $2,4-3,3$ SiO_2



Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

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 der erfindungsgemäßen Waschmittelbuilder überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann
- und dies ist besonders vorteilhaft - eine von der Herstellung
noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden.

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 besonderem 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 enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primärbzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmessern oberhalb von 45 μ m. Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden entstanden sind, bezeichnet.

Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung

30

10

15

20



01 85 110 MS - 5 -

noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittelbuilder besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte
eine Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbunden wird.

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, 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.

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.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 bis
40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettalkohol,
Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 - 16 Mol Äthylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit
8 - 18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder
Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Von
besonderem Interesse ist das Anlagerungsprodukt von 5 Mol
Äthylenoxid an Talgfettalkohol. Neben diesen wasserlöslichen
nichtionischen Tensiden sind aber auch nicht bzw. nicht voll-

- 6 -

ständig wasserlösliche Polyglykoläther mit 1 - 4 Äthylengly05 kolätherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn
sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen,

10 20 - 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 - 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von
Äthylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1 - 10 C-Atomen
in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylengly
15 kolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Von besonderem Interesse ist für die Verwendung als nichtionisches Tensid ein Gemisch mindestens zweier unterschiedlicher Fettalkoholethoxylate auf Basis Isotridecylalkohol oder einem aliphatischen C₁₃-Alkohol und Ethylenoxid. Dieses Gemisch kann bevorzugterweise aus Fettalkoholethoxylaten mit 4,5 bis 5,5 EO und Fettalkoholethoxylaten mit 6 bis 8 EO bestehen.

Weiterhin kann als nichtionisches Tensid eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Alkylphenoläthoxylaten der Formel

verwendet werden.

05 R kann dabei ein aliphatischer Rest mit 1 bis 15, beispielsweise -CH₃, -C₂H₅, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl-, Heptyl-,
Octyl- und Nonyl vorzugsweise mit 9 C-Atomen wie Nonyl sein.
Der Rest R kann in ortho, meta oder/und para-Stellung subsitutiert sein. Es können auch Gemische eingesetzt werden,
10 in denen neben p-substituiertem Arylring auch o-substituierter Benzolring vorhanden ist. Es werden Gemische eingesetzt, in denen zu 90 % eine p-Substitution und zu 10 %

eine ortho-Substitution vorliegt.

15 n kann bei dem einen in der Mischung verwendeten Alkylphenoläthoxylat 2 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6, insbesondere 5 und bei dem anderen Alkylphenoläthoxylat 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 12, insbesondere 9 oder 10 bedeuten. n kann aber auch bei Gemischen den Alkylphenolate jeweils 7 oder 9 oder 12 20 bedeuten.

Die Alkylphenoläthoxylate und die Isotridecylalkoholethoxylate können jeweils in beliebiger Mischung, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:3 bis 3:2, 25 insbesondere 0,9:1,1 bis 1,1:0,9 eingesetzt werden. Dabei entsprechen diese Alkylphenoläthoxylate der Formel, in der R = Nonyl und n = 5 bzw. 9 bedeuten.

Als Alkali können NaOH und/oder KOH eingesetzt werden. Die 30 Herstellung des erfindungsgemäßen granulatförmigen Waschmittelbuilders kann erfolgen, indem man die einzelnen Komponenten miteinander vermischt, eine für eine Sprühtrocknung geeignete Konsistenz durch Bemessung der Wassermenge einstellt und die so erhaltene Suspension nach bekannten Ver- 35 fahren sprühtrocknet.

- 8 -

Der erfindungsgemäße, granulierte Waschmittelbuilder ist transportstabil, gut redispergierbar und extrem staubarm.

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Produkt ein extrem hohes Absorptionsvermögen für Wasser und Tenside auf.

Der erfindungsgemäße granulierte Waschmittelbuilder kann aufgrund seiner körnigen Erscheinungsform durch einfaches Vermischen mit den anderen körnigen Waschmittelbestandteilchen zu einem Waschmittel verarbeitet werden. Eine Entmischung des Gemisches findet nicht statt.

15

Beispiele

Es wird ein Zeolith-A-Filterkuchen gemäß DE-OS 26 51 485 her20 gestellt. Der dabei erhaltene pulverförmige Zeolith des Typs A
weist das dort angegebene Teilchenspektrum auf.
Der Zeolith-A-Filterkuchen wird mit einem Dissolver aufgerührt und anschließend in einem 50 1 Gefäß auf 45°C
temperiert. Dort wird das nichtionische Tensid mit 75 25 76 U/min mit einem MIG-Rührer 15' eingerührt, wobei die
Temperatur des Slurries auf 50°C ansteigt.

Es werden die folgenden Substanzen als nichtionisches Tensid eingesetzt:

- 1. Isotridecylalkoholethoxylat 5 Mol EO
- 2. Isotridecylalkoholethoxylat 6.75 Mol EO
- Nonylphenolethoxylat 5 EO
- 4. Nonylphenolethoxylat 9 EQ
- 5. Talgalkoholethoxylat 5 EO



Die erhaltene Suspension wird mit den übrigen in den Tabellen 05 aufgeführten Bestandteilen vermischt und anschließend sprühgetrocknet (Düsentrockner Eingangstemperatur 180°C, Ablufttemperatur 75°C).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt:

0195127

85 110 MS - *[0]*

01 05 1.Vergleichs- 2.erfindungs- 3.erfindungs- 4.erfindungs- 5.Vergleichs-8,0 10 0,5 1,3 qemäß 15 gemäß 20 qemäß 0,5 0,5 25 4,9 0,5 beispiel 530 Isotridecylalkohol. 6,75 EO Produktdaten (Mittelwerte Staubtest nach Groschopp Isotridecylalkohol 5EO Kornspektrum > 1,6 mm % >0,2 mm % <0,1 mm % >0,8 mm 8 >0,4 mm % >0,1 mm % Talgalkohol + 5 EO 30 Nonylphenol 9E0 Nonylphenol 5EO Schüttgewicht Natriumsulfat Rezepturdaten Natronlauge Zeolith A Tabelle I **Beispiel** CIMC/MC Wasser 35



01 85 110 MS . - []

Der Staubtest nach Dr. Groschopp wird wie folgt durchge-05 führt:

Das über eine Schüttelrinne in einen Zylinder fallende Pulver wird in einem unter der Schüttelstelle stehenden Gefäß
aufgefangen, während sich die Staubanteile außerhalb dieses
10 Gefäßes auf der Bodenplatte des Zylinders absetzen und gravimetrisch bestimmt werden können. Dabei werden die folgenden
Geräte verwendet:

Apparatur zur Bestimmung des Staubes, bestehend aus 15 Schüttelrinne Hersteller: AEG, Typ DR 50 220 V 50 Hz, 0,15 A.

Außenzylinder

20 Höhe: 70 cm, Durchmesser 40 cm oben geschlossen, unten offen

Die Deckplatte ist in der Mitte mit einer kreisförmigen Öffnung (Durchmesser: 3 cm) zur Aufnahme des Ein55 füllrohres versehen.

Innenzylinder

Höhe: 10 cm, Durchmesser: 18 cm unten geschlossen, oben offen.



0195127

01 85 110 MS

- 12 -

Bodenplatte

05 Form: Rund

Durchmesser: 48 cm

Einfüllrohr

Länge: 30 cm, Durchmesser: 2,5 cm

10 Eintauchtiefe des Rohres in den Außenzylinder: 20 cm.

Die Eintauchtiefe wird durch ein auf die Außenwand des Einfüllrohres gelötete Messingscheibe (Durchmesser 15 cm, Stärke: 1 mm) konstant gehalten.

15

Trichter

oberer Durchmesser: 15 cm

Durchmesser des Auslaufs: 1,8 cm

Länge des Trichterrohres: 8 cm

20

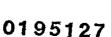
Die Apparatur wird in der Zeichnung dargestellt. Gemäß Figur wird die Schüttelrinne auf einem Labortisch aufgestellt. Die Anordnung der restlichen Apparatur soll derart erfolgen, daß der Auslauf der Schüttelrinne direkt über der Mitte des Trichters (3) liegt und sein Abstand von der Oberkante des

Trichters 5,5 cm beträgt.

Ausführung:

100 g der Probe werden über den Aufgabetrichter (1) in die Schüttelrinne (2) gebracht.

Die Frequenz der Schüttelrinne soll 50 Hz betragen und der Öffnungsspalt so eingestellt sein, daß die Substanz die Schüttelrinne in 1 Minute durchlaufen hat.



Das Pulver fällt durch einen Trichter (3) und ein Einfüll05 rohr (4) in den darunter stehenden Innenzylinder der Testapparatur (5), während sich der Staub ausserhalb dieses Gefäßes auf der Bodenplatte (6) des Außenzylinders (7) ansammelt.

Nach Beendigung des Pulverdurchlaufs durch die Schüttelrinne 10 werden eventuell im Trichter verbliebene Pulverreste durch vorsichtiges Anklopfen des Trichters in die Apparatur überführt.

Bei weniger staubigen Produkten läßt man 1 Minute absetzen,
15 bei staubigem Material wird die Absetzzeit auf 2 Minuten ausgedehnt.

Der auf der blank polierten Bodenplatte abgesetzte Staub wird mit einem Metallspatel in einem Wägeschälchen einge20 sammelt und zur Auswaage gebracht.

Der Staubgehalt wird in Prozent bezogen an die Einwaage angegeben.

25

Mit dem erfindungsgemäßen, sprühgetrockneten Waschmittelbuilder, welcher das nichtionische Tensid Talgalkohol 5EO enthält, (Beispiel 3) wurden die pneumatischen bzw. mechanischen Fördereigenschaften getestet:

Für die Beurteilung des Fördergutes wurden die Veränderungen in der Schüttdichte und im Fließverhalten gemessen.

0195127

01 85 110 MS

Die Probe wurde über eine ansteigende Förderschnecke in einen

14

05 Materialabscheider gefördert. Dabei wurde der regelbare Antriebsmotor auf eine niedrige Umdrehung von 300 Upm eingestellt.

10 Technische Daten:

Förderschnecke System RO-FO, Typ RF 80/D

	Antriebsdrehzahl	. 3	00 Upm
-	Förderlänge		6,9 m, davon 1 Rohrbogen
15			45°, 3 m Radius
			4 m Rohr, 45° ansteigend
	•		bis Auslauf
	Förderhöhe		2,2 m
	Rohrförderschnecke		80 mm Ø
20	Förderleistung	16	50 kg/h

	Waschmittelbuilder		Schüttdichte	Schüttkegelhöhe
	•		g/l	mm
25	vor	Förderung	490	28
		Förderung`	490	29

Ergebnis:

Es zeigt sich bei dem Fördergut nahezu keine Veränderung in der Schüttdichte. Die Waschmittelbuildergranulate werden nicht zerstört.

Das extrem gute Adsorptionsvermögen kann aus dem folgenden 05 Versuch ersehen werden, bei dem die Probe nach Beispiel 3 eingesetzt wird.

Probe-Nr.	^{% Н} 2 ^О	Fließfähigkeit (frisch)
10 1	-	1
2	3,6	1
3	7,1	1
4	10,7	· 1
5	14,3	1
15 6	17,9	1
7	21,4	1
8	25,0	1
9*	36,0	2
10.1	43,0	. 6
20		

^{*} Probe Nr. 9 enthält Agglomerate bis ca. 2 mm, die jedoch leicht zu zerdrücken sind.

Benotung.: 1 = sehr gut/ 6 = nicht mehr fließfähig

Die Bestimmung der Fließfähigkeit wird in der Schriftenreihe 25 Pigmente der Degussa AG Nr. 50, Seite 11 beschrieben.

05 Degussa Aktiengesellschaft 6000 Frankfurt am Main 1

Waschmittelbuilder

Patentansprüche

15

20

10

1. Granulierter Waschmittelbuilder, bestehend aus:

70 bis 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenes Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen Verbindung der allgemeinen Formel

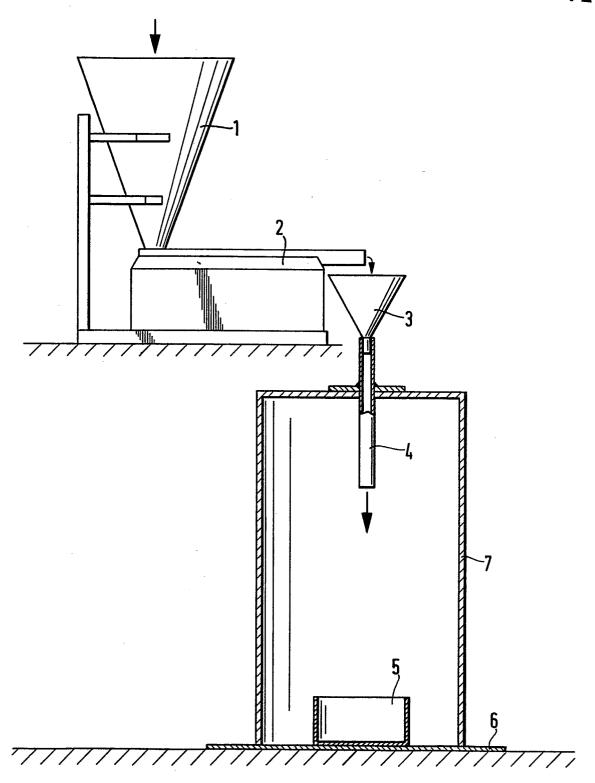
$$(Kat_{2/n}O)_x \cdot Me_2O_3 \cdot (SiO_2)_y$$
 (I),

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,

- 4 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat
- 2 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid
- 0 bis 1 Gew.-% Alkali
- 0,5 bis 1 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder
 Methylcellulose

Rest Wasser

05 2. Verwendung des granulierten Waschmittelbuilders nach Anspruch 1 zur Herstellung von phosphatfreien Waschmitteln.



Hig.1