



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 357 989 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.02.95**

Int. Cl.⁸: **C11D 3/12, C01B 39/02**

Anmeldenummer: **89114795.1**

Anmeldetag: **10.08.89**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

54 Zeolithpulver des Typs NaA für die Verwendung in Flüssigwaschmitteln.

30 Priorität: **12.08.88 DE 3827360**
31.05.89 EP 89109796

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.02.95 Patentblatt 95/06

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 013 417
EP-A- 0 015 024
FR-A- 2 370 689
US-A- 4 405 483
US-A- 4 560 492

73 Patentinhaber: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)

72 Erfinder: **Sax, Beata - M., Dr.**
Wilhelm-Schöffers-Strasse 4
D-6460 Gelnhausen (DE)
Erfinder: **Leonhardt, Wolfgang, Dr.**
Röderbergweg 41
D-6000 Frankfurt/Main (DE)
Erfinder: **Kiss, Akos, Dr.**
Odenwaldstrasse 16
D-8755 Aizenau (DE)
Erfinder: **Lortz, Wolfgang, Dr.**
Wilhelm-Schöffers-Strasse 4
D-6460 Gelnhausen (DE)
Erfinder: **Roebke, Wolfgang, Dr.**
Auguste-Viktoria-Strasse 55
D-5040 Brühl (DE)
Erfinder: **Dietrich, Claus**
Teichgraben 30
D-5205 St. Augustin 2 (DE)

EP 0 357 989 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 Zeolithpulver des Typs Na A sowie dessen Verwendung in Flüssigwaschmitteln.

5 Flüssigwaschmittel finden ein zunehmendes Interesse bei der Verwendung in Haushaltswaschmaschinen.

Es ist bekannt, in Flüssigwaschmitteln den Anteil an Phosphaten zumindest teilweise durch synthetische Alkalialuminiumsilikate zu ersetzen (AT-PS 335 033, CA-PS 1202 857). Die AT-PS 335 03 beschreibt ein Flüssigwaschmittel, welches als Phosphatersatzstoff Aluminiumsilikate enthält, die zu wenigstens 80 Gew.-
 10 % aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 µm, insbesondere von 8 bis 0,1 µm, bestehen und praktisch keine Teilchengrößen oberhalb 40 µm aufweisen.

Die CA-PS 1202 857 beschreibt ein Flüssigwaschmittel, welches als Aluminiumsilikat Zeolith A mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 5 µm, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm.

Die Herstellung dieses Zeolith A wird, wie die CA-PS 1202 857 angibt, in den US-Patentschriften 4096
 15 081 und 4180 485 beschrieben.

Das Dokument Kuzel (US-PS 4,405,483) beschreibt Flüssigwaschmittel, die als Builderkomponente Alumosilikat enthalten. Gemäß Spalte 6 kann das Alumosilikat eine Teilchengröße von circa 0,1 µm bis circa 10 µm aufweisen. Amorphes Material kann kleiner, zum Beispiel 0,01 µm bis gegen 10 µm, sein. Die Teilchengröße kann außerdem 0,2 bis 4 µm betragen. Die mittlere Teilchengröße wird gemäß Kuzel durch
 20 ein Rasterelektronenmikroskop ermittelt.

Das Dokument EP-A 0 015 024 beschreibt ein Waschmittel, welches Zeolith A mit einem Durchmesser von 3 µm enthält.

Das Dokument FR-A 2 370 689 beschreibt ein Zeolithpulver des Typs A mit einem 50%-Wert von maximal 4,9 µm bei der Teilchengrößenverteilung, wobei die Teilchengrößenverteilung mittels Coulter
 25 Counter gemessen wurde.

Das Dokument EP-A 0 013 417 beschreibt ein Molekularsieb-Typ Na A mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 3 µm.

Die bekannten Flüssigwaschmittel haben den Nachteil, daß sie eine für die Anwendung in Haushaltswaschmaschinen zu hohe Viskosität aufweisen.

30 Es wurde nun gefunden, daß die Viskosität der Flüssigwaschmittel, die Zeolith A als Phosphatersatzstoff enthalten, in hohem Maße von der Teilchengrößenverteilung des Zeolithpulver des Typ A abhängt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Zeolithpulver des Typs Na A, gekennzeichnet durch eine Teilchengrößenverteilung von

35

µm	%
< 0,5	0 - 0
< 1,0	4 - 0
< 1,5	30 - 10
< 2,0	85 - 50
< 3,0	100 - 95
< 4,0	100 - 99
< 6,0	100 - 100
< 10,0	100 - 100

40

45

gemessen mit dem Cilas-Granulometer 715.

Vorzugsweise kann das Zeolithpulver des Typs Na A eine mittlere Teilchengröße von 1,7 bis 2,5 µm aufweisen.

Insbesondere kann die mittlere Teilchengröße 1,7 bis 2,0 µm betragen.

50 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Flüssigwaschmittel, welches das Zeolithpulver des Typs Na A mit der oben genannten Teilchengrößenverteilung, gemessen mit dem Cilas-Granulometer 715 als Phosphat-Substitut enthält.

Das erfindungsgemäße Zeolithpulver des Typs Na A weist den Vorteil auf, daß die damit hergestellten Flüssigwaschmittel, die für die Anwendung günstige Viskosität haben.

55 Das Zeolithpulver gemäß Figur 2 weist die folgende Teilchengrößenverteilung auf:

EP 0 357 989 B1

Mikrometer	
μm	%
1,0	2,2
1,5	16,6
2,0	65,7
3,0	99,4
4,0	100,0
6,0	100,0
8,0	100,0
12,0	100,0
16,0	100,0
24,0	100,0
32,0	100,0
48,0	100,0
64,0	100,0
96,0	100,0
128,0	100,0
192,0	100,0
D (50,0 %) = 1,8 μm	

Beispiele

Zeolithpulver des Typs Na A mit einer Teilchengröße von 3,2 μm und 8,6 μm werden gemäß DE-ps 2517 218 beziehungsweise gemäß DE-PS 2660 726 hergestellt.

Ausgehend von einer Teilchengröße von 3,2 μm wird durch Mahlen mit einer Luftstrahlmühle ein Zeolithpulver erhalten, welches eine Teilchengröße von 1,8 μm aufweist. Die Teilchengröße von 1,1 μm wird durch Naßmahlen in einer Kolloidmühle, Trocknen und Mahlen in einer Stiftmühle erhalten.

Die Kalzium- und Magnesiumbindekapazität wird durch komplexometrische Titration der bleibenden Härte an Ca- und Mg-Ionen nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten bestimmt. Diese Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Teilchengröße	CaBV [mg CaO/g]	MgBV [mg CaO/g]
8,6 Fig.4	157	12
3,2 Fig.3	169	29
1,8 Fig.2	170	32
1,1 Fig.1	157	50

Die Teilchengrößenverteilung wird mit dem Cilas-Granulometer 715 E627 durchgeführt.

Dabei werden die folgenden Bedingungen eingehalten:

Die ermittelten Teilchengrößenverteilungskurven sind in den Figuren 1, 2, 3, und 4 dargestellt.

Als Detergentien werden eingesetzt:

Natriumalkylbenzolsulphonate (HÜLS)

C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO (BASF)

Entschäumer Wacker S 132 (Wacker Chemie) in einer Menge von 0,1 %.

Die Viskosität wird mittels eines Brookfield Viskosimeters RVT bei 5 und 50 Umdrehungen pro Minute und der Spindel 4 durchgeführt. Die Suspension wird dabei in einen 100 ml Becher eingefüllt, in welchen die Spindel bis zur entsprechenden Markierung eingetaucht wird. Die Ablesung erfolgt nach jeweils 3 Minuten.

Die Fließzeit wird bestimmt, indem man die Zeit bestimmt, die 100 ml Suspension benötigt, um durch eine 6 m Düse ohne Anwendung von Druck zu fließen.

Zur Bestimmung der Lagerstabilität werden Proben von 100 ml in geschlossenen Glasflaschen für 1 Woche und 1 Monat bei 22 °C und 40 °C gelagert. Die Füllhöhe ist 50 mm.

Das Verhalten der flüssigen Phase wird visuell beurteilt.

Die Suspensionen werden folgendermaßen hergestellt: In einer 250 ml Glasflasche werden die Ausgangsmaterialien eingewogen. Das Zeolithpulver wird zuletzt eingefüllt.

Die Mischung wird mittels eines Ultra Turrax (9 m/sec) unter Wasserstrahlvakuum für 15 Minuten dispergiert.

Einfache Systeme, bestehend aus Detergens, Zeolith und Wasser, werden verwendet, um den Einfluß der Detergentien und der Mischung der Detergentien auf die Viskosität und die Lagerstabilität zu untersuchen.

Ein Zeolith-Gehalt von 15, 25 und 35% wird zusammen mit einem Gehalt von 20% Detergens eingesetzt. Es werden entweder die Detergentien allein oder im Mischungsverhältnis 1:2, 1:1 und 2:1 eingesetzt. Die Teilchengröße des Zeolithes beträgt 3,2 µm.

Die Ergebnisse dieser Tests sind in den Figuren 5, 6 und 7 graphisch dargestellt.

Figur 5 zeigt die Viskosität bei 5 und 50 Umdrehungen pro Minute als eine Funktion des Zeolith-Gehalts und der Detergens-Mischung. Der Zeolith hat eine Teilchengröße von 3,2 µm. Es wird festgestellt, daß das reine anionische Detergens sowie Mischungen mit einem hohen Anteil an anionischem Detergens zu einer hohen Viskosität führen. Dieser Effekt wird besonders deutlich bei einem Zeolith-Gehalt von 25 und 35%.

Obwohl hohe Viskositäten zu einer Verbesserung der Lagerstabilität führen, werden Anwendungseigenschaften wie Fließen und Benetzen negativ beeinflusst. Die ermittelten Fließzeiten sind in der Figur 6 graphisch dargestellt. Gute Fließzeiten gemeinsam mit einer brauchbaren Viskosität werden bei Mischungen der beiden Detergentien im Verhältnis anionisch zu nichtionisch 2:1 und 1:1 ermittelt.

Figur 7 zeigt den Thixotropie-Index TI der Suspensionen gemäß Figur 5. $TI = \frac{\eta(5 \text{ Umdrehungen pro Minute})}{\eta(50 \text{ Umdrehungen pro Minute})}$.

Der Thixotropie-Index ist der Quotient aus zwei Werten für die Viskosität, die bei verschiedenen Schergefällen ermittelt werden. Der Thixotropie-Index kennzeichnet die Strukturviskosität des Systems. Je höher der Thixotropie-Index ausfällt, umso strukturierter ist das System, und umso besser ist die Lagerstabilität. Das günstigste Ergebnis zeigt - wie der Figur 7 entnommen werden kann - die Mischung, die 13 % anionisches und 7 % nicht-ionisches Detergens enthält.

Die Mischung, die 13 % anionisches und 7 % nicht-ionisches Detergens enthält, wird verwendet, um die Lagerstabilität und das Fließverhalten in Abhängigkeit von der Teilchengrößenverteilung des Zeolith A zu untersuchen.

Die Ergebnisse sind in den Figuren 8 und 9 graphisch dargestellt.

Figur 8 zeigt die Viskosität der Suspensionen als eine Funktion der Zeolith A-Teilchengrößenverteilung und des Zeolith A-Gehaltes, gemessen bei 5 Umdrehungen pro Minute.

Figur 9 zeigt die Viskosität der Suspensionen als eine Funktion A-Teilchengrößenverteilung und des Zeolith A-Gehaltes, gemessen bei 50 Umdrehungen pro Minute.

Es wird festgestellt, daß besonders das Zeolithpulver mit einer Teilchengröße von 1,1 µm einen ausgeprägten Verdickungseffekt in dem Viskositätsverhalten zeigt. Die Suspension mit einem Gehalt von 25 % und insbesondere die Suspension mit einem Gehalt von 35 % Zeolith zeigen eine pastenartige Konsistenz.

Die anderen Zeolithpulver ergeben jeweils eine flüssige Suspension, wobei der Zeolith mit der Teilchengröße von 1,8 µm den geringsten Verdickungseffekt mit zunehmender Konzentration zeigt.

Die niedrige Viskosität ist ein Vorteil für die Anwendung, weil diese Suspensionen leicht gegossen werden können.

Figur 10 zeigt das Fließverhalten der Suspensionen in Abhängigkeit von dem Zeolith-Gehalt und der Teilchengröße. Dabei wird deutlich, daß die Suspension mit dem Zeolithpulver der Teilchengröße 1,8 µm für die Konzentrationen an diesem Zeolith von 25 und 35 % eine konstante Fließgeschwindigkeit aufweist. Diese Unabhängigkeit des Fließverhaltens von der Konzentration wird durch den Thixotropie-Index bestätigt.

Figur 11 zeigt den Thixotropie-Index in Abhängigkeit von der Teilchengröße und der Konzentration des Zeolithpulvers.

So ergibt der Zeolith mit der Teilchengröße von 1,8 µm Werte von 1,2 bis 1,3.

Der Zeolith mit der Teilchengröße von 1,1 µm ergibt einen Wert von 3 bis 4, Während der Zeolith mit der Teilchengröße 3,2 µm beziehungsweise 8,6 µm jeweils einen Wert zwischen 1,3 und 2,0 ergeben.

Der Lagertest wird mit denselben Suspensionen durchgeführt, wie sie bei den Versuchen gemäß den Figuren 8 bis 11 eingesetzt wurden.

Die Ergebnisse des Lagertestes sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

5

Tabelle 2

10

15

20

Teilchengröße μm	Gehalt an Zeolith %	Separation % a	
		20 ° C	40 ° C
1,1	15	0	0
1,1	25 b	-	-
1,1	35 b	-	-
1,8	15	36 / -	22 / -
1,8	25	14 / -	10 / -
1,8	35	2 / 6	1 / 2
3,2	15	50 / -	55 / -
3,2	25	50 / -	50 / -
3,2	35	3 / 6	3 / 8
8,6	15	60 / -	68 / -
8,6	25	30 / -	40 / -
8,6	35	12 / -	20 / -

25

a = 1. Zahl ist die Separation nach 7 Tagen 2. Zahl ist die Separation nach 28 Tagen Wenn die Separation nach 7 Tagen mehr als 10 % beträgt, wird die Separation nach 28 Tagen nicht mehr gemessen.

b = Der Lagertest wird hier nicht durchgeführt, weil die Suspension eine pastenförmige Konsistenz aufweist.

30

Der Grad der Separation wird bestimmt aus dem Verhältnis der klaren Phase zu der Höhe der Füllung und ausgedrückt in Prozent.

Der Lagertest zeigt den Einfluß sowohl der Viskosität als auch der Teilchengröße auf die Lagerstabilität. wobei offensichtlich der Einfluß der Teilchengröße größer ist. Die günstigsten Werte, vom Standpunkt der Viskosität aus gesehen, werden mit einer Teilchengröße von 3,2 μm erzielt. Die Lagerfähigkeit dieser Suspension ist jedoch deutlich unter der Suspension, die ein Zeolithpulver mit einer Teilchengröße von 1,8 μm aufweist. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Suspension mit einem Gehalt an Zeolith von 25 % vergleicht. Jedoch weist die Suspension mit dem Zeolith einer Teilchengröße von 1,1 μm eine zu hohe Viskosität auf, die sie für die Anwendung unbrauchbar macht.

40

Bei einer Teilchengröße von 8,6 μm tritt innerhalb weniger Tage eine totale Separation ein.

Die Suspension mit einem Zeolith, der eine Teilchengröße von 1,8 μm aufweist, zeigt das in der Summe beste Ergebnis in Bezug auf Fließfähigkeit und Lagerfähigkeit.

Patentansprüche

45

1. Zeolithpulver des Typs Na A, gekennzeichnet durch eine Teilchengrößenverteilung von

50

55

EP 0 357 989 B1

5

μm	%
< 0,5	0 - 0
< 1,0	4 - 0
< 1,5	30 - 10
< 2,0	85 - 50
< 3,0	100 - 95
< 4,0	100 - 99
< 6,0	100 - 100
< 10,0	100 - 100

10

gemessen mit dem Cilas Granulometer 715.

15

2. Flüssigwaschmittel, welches das Zeolithpulver des Typs Na A gemäß des Anspruches 1 enthält.

Claims

20

1. Na A-type zeolite powder, characterised by a particle-size distribution of

25

μm	%
< 0.5	0 - 0
< 1.0	4 - 0
< 1.5	30 - 10
< 2.0	85 - 50
< 3.0	100 - 95
< 4.0	100 - 99
< 6.0	100 - 100
< 10.0	100 - 100

30

measured using a Cilas granulometer 715.

35

2. Liquid detergent which contains the Na A-type zeolite powder according to claim 1.

Revendications

40

1. Zéolite en poudre du type Na A, caractérisée par une répartition de tailles de particules de :

45

μm	%
< 0,5	0 - 0
< 1	4 - 0
< 1,5	30 - 10
< 2,0	85 - 50
< 3,0	100 - 95
< 4,0	100 - 99
< 6,0	100 - 100
< 10,0	100 - 100

50

mesurée avec un granulomètre CILAS 715.

55

2. Agent détergent liquide qui renferme la zéolite en poudre du type Na A conformément à la revendication 1.

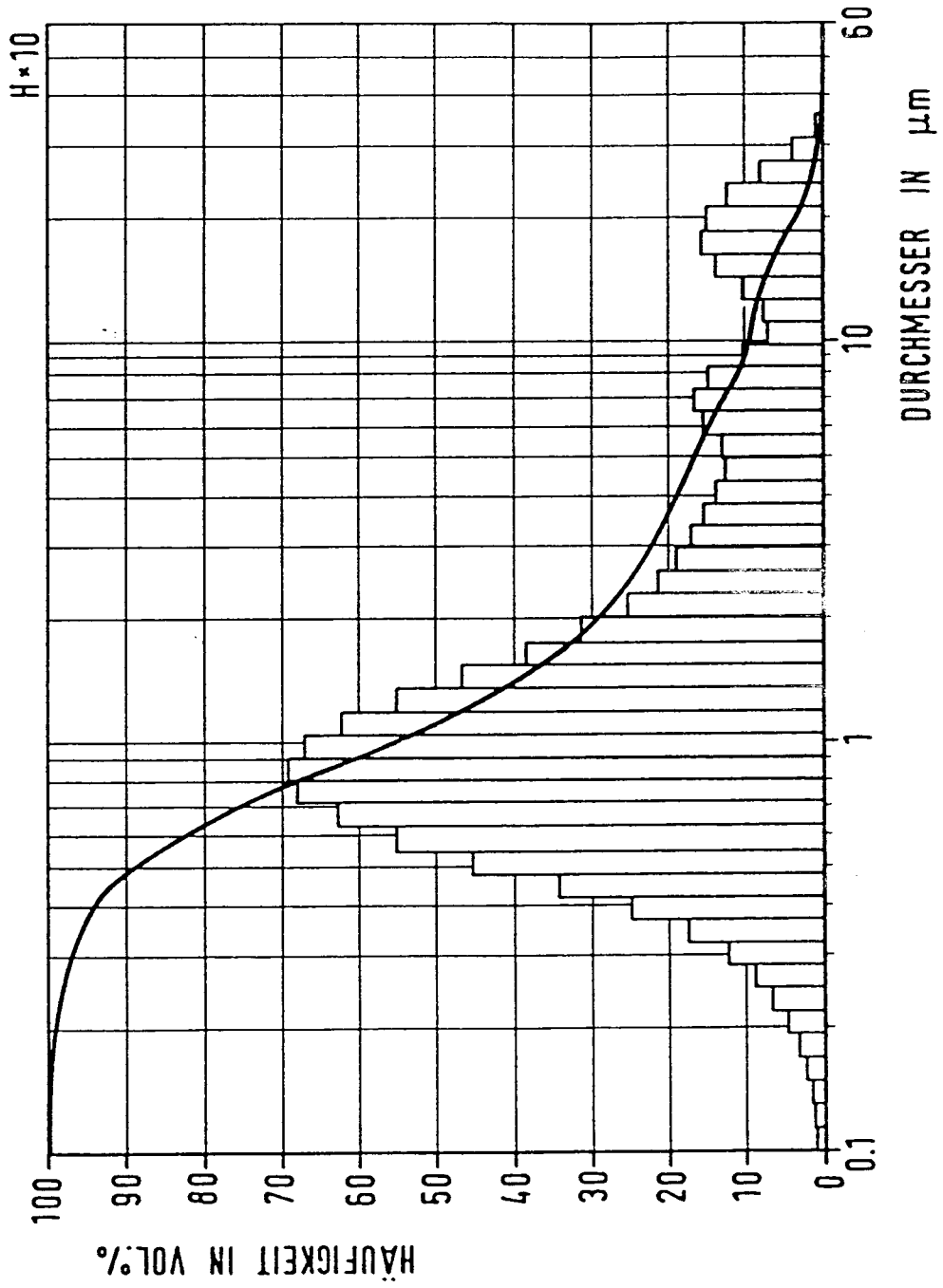
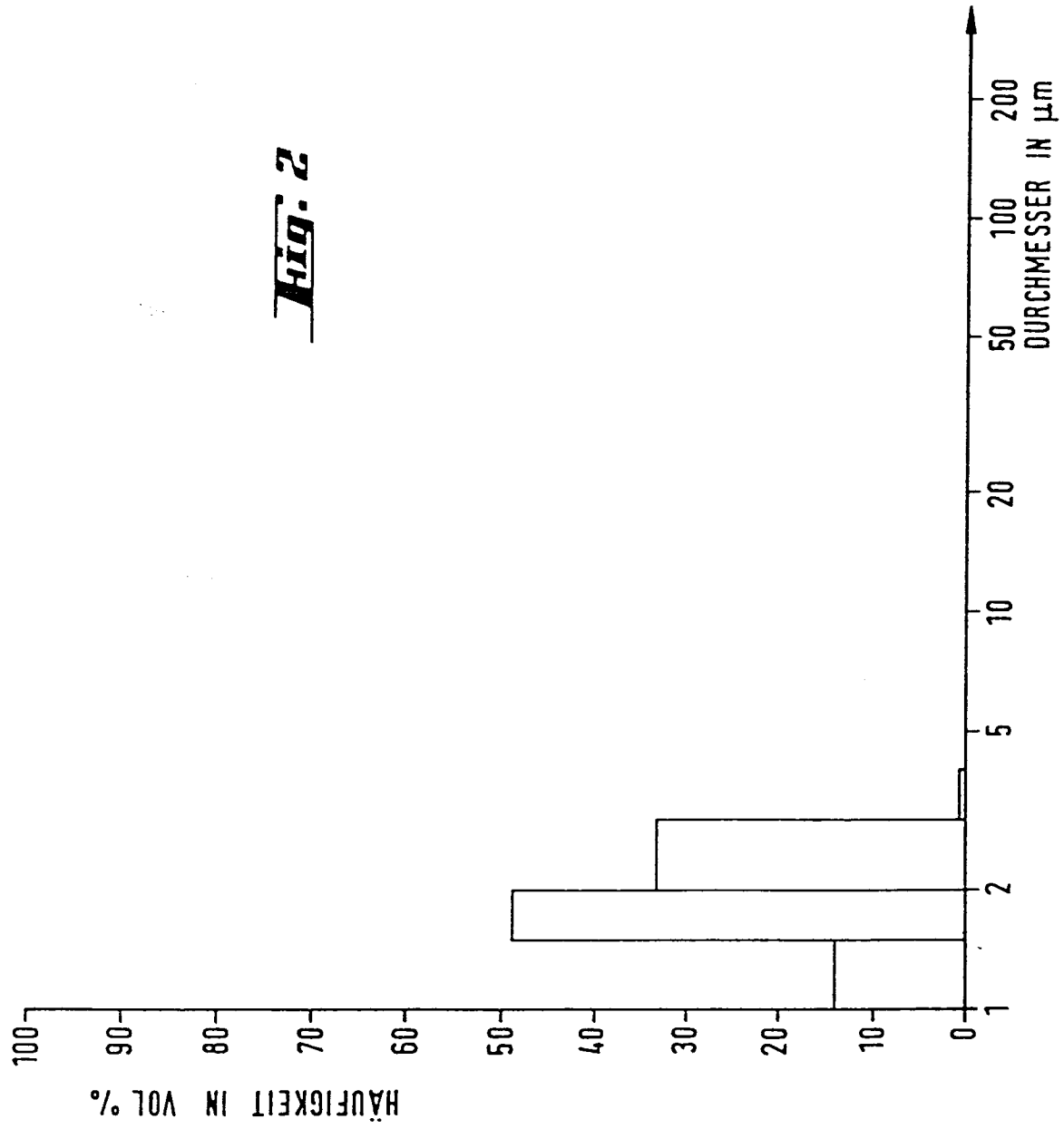


Fig. 1

Fig. 2



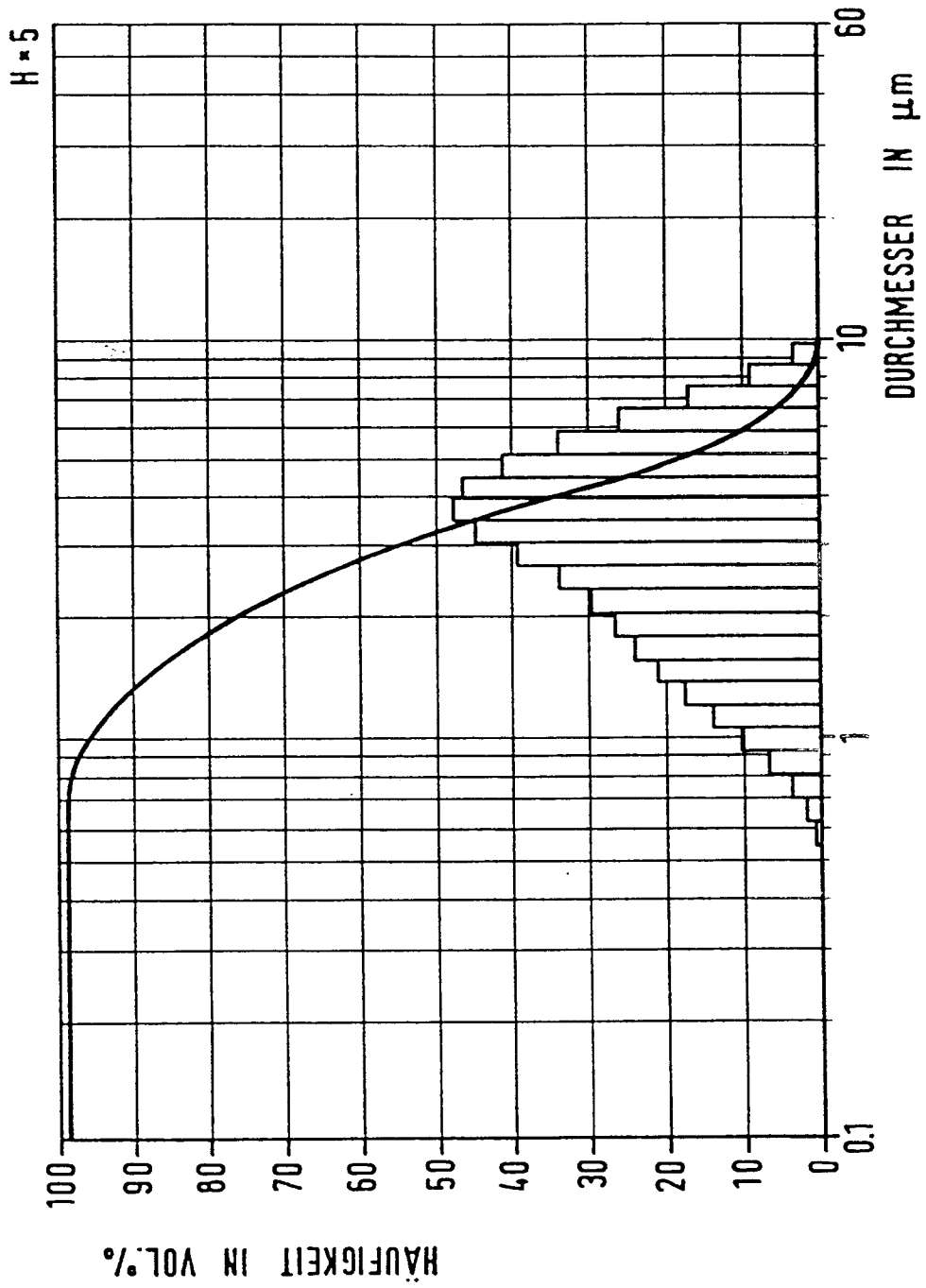


Fig. 3

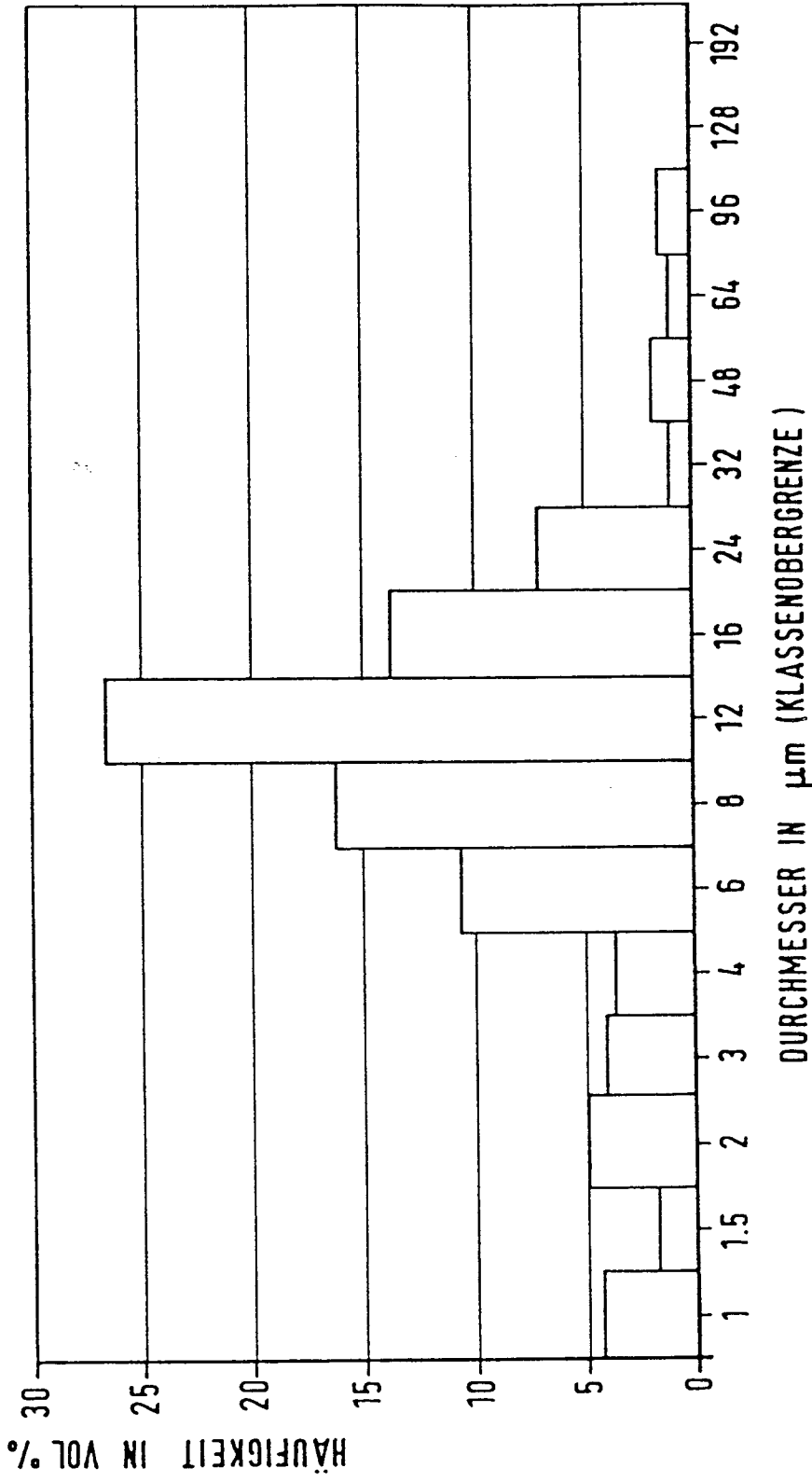


Fig. 4

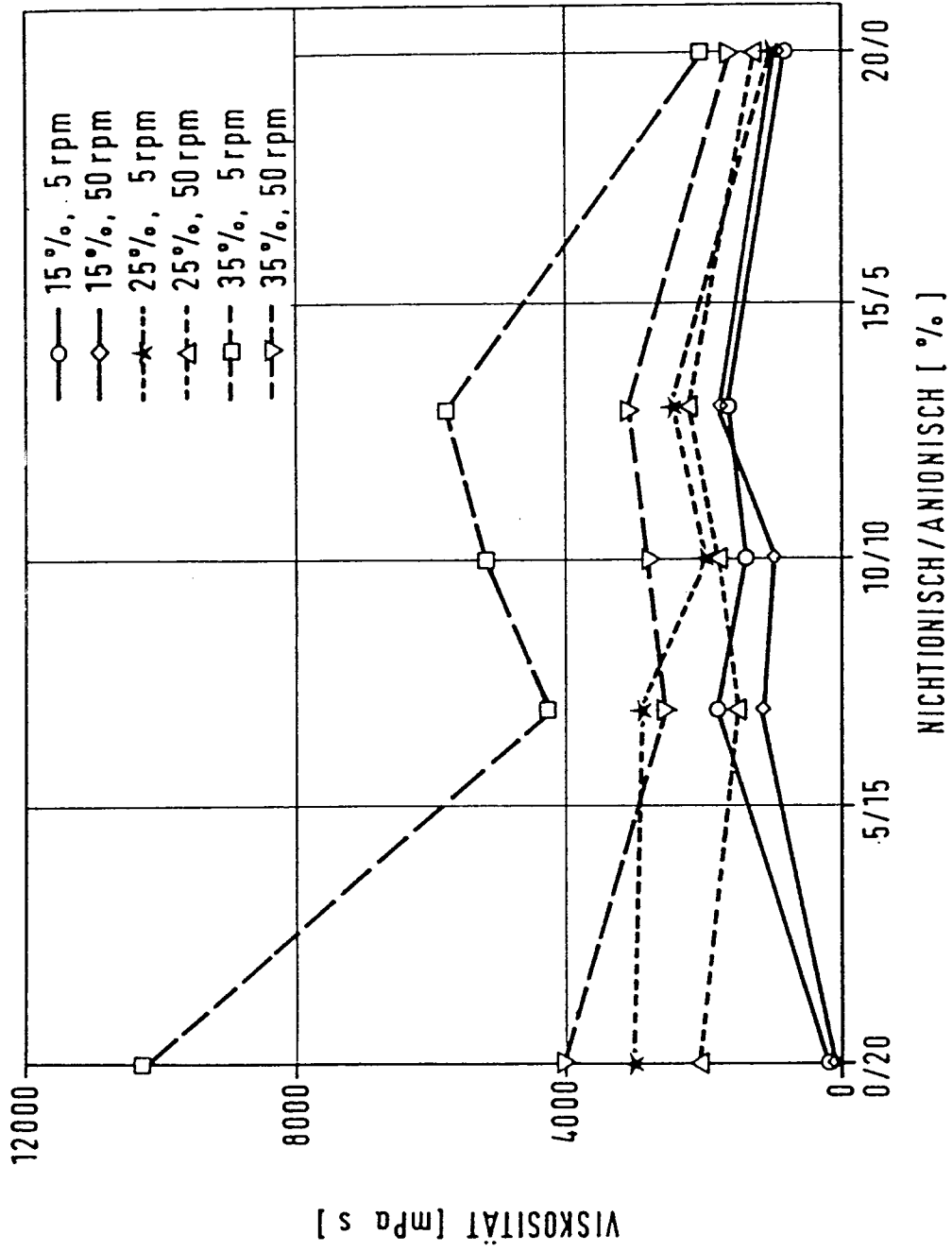


Fig. 5

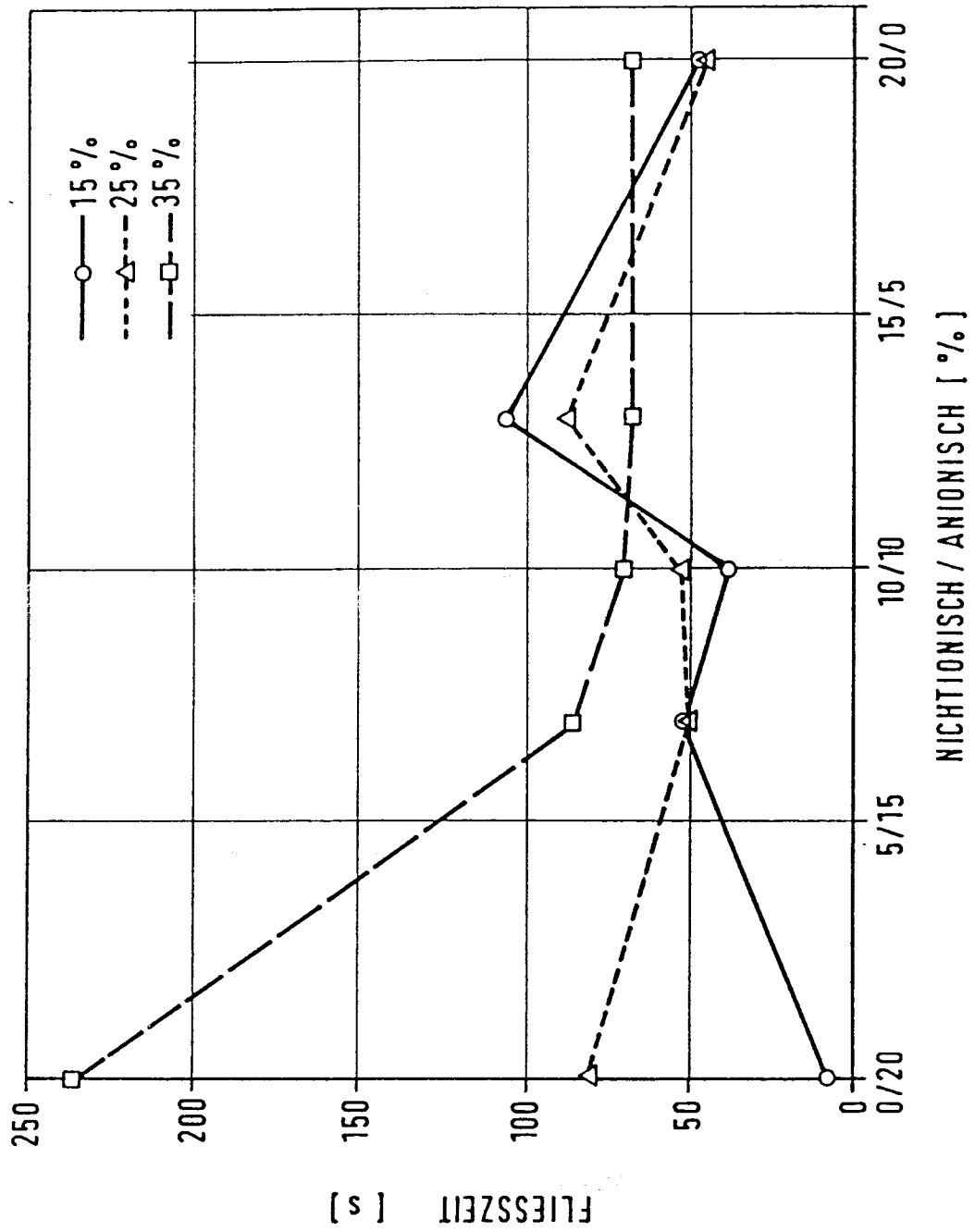


Fig. 6

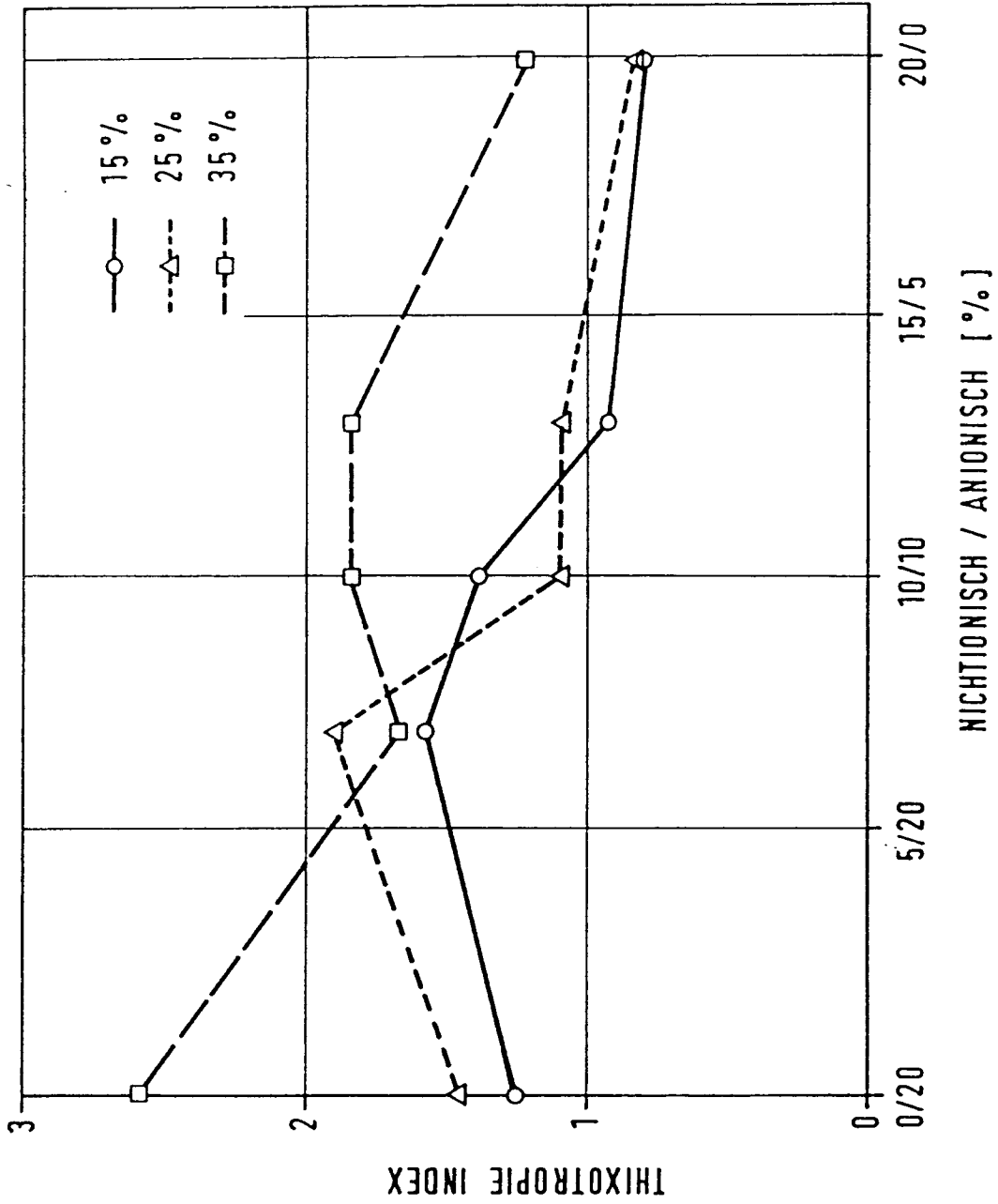


Fig. 1

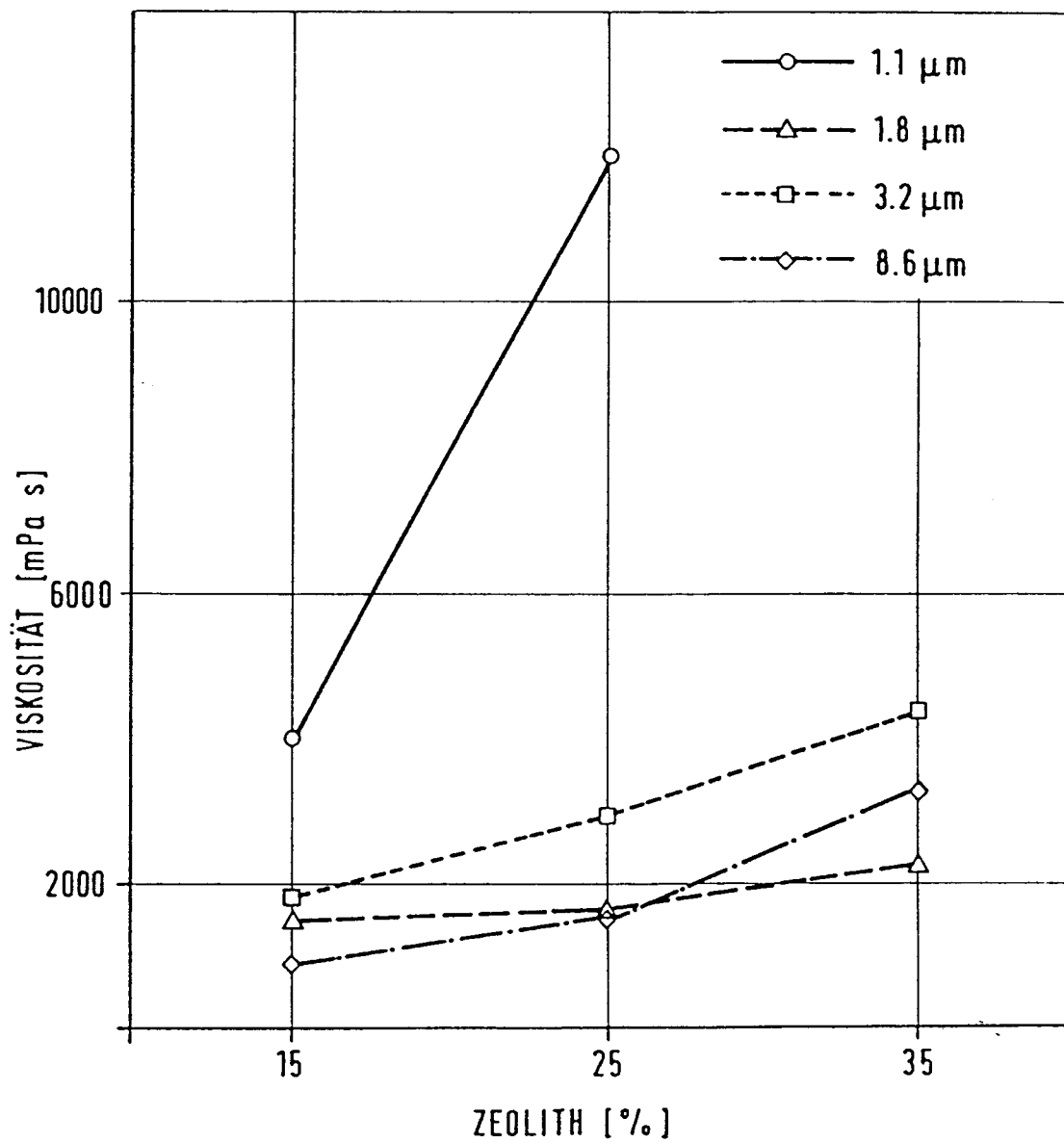


Fig. 8

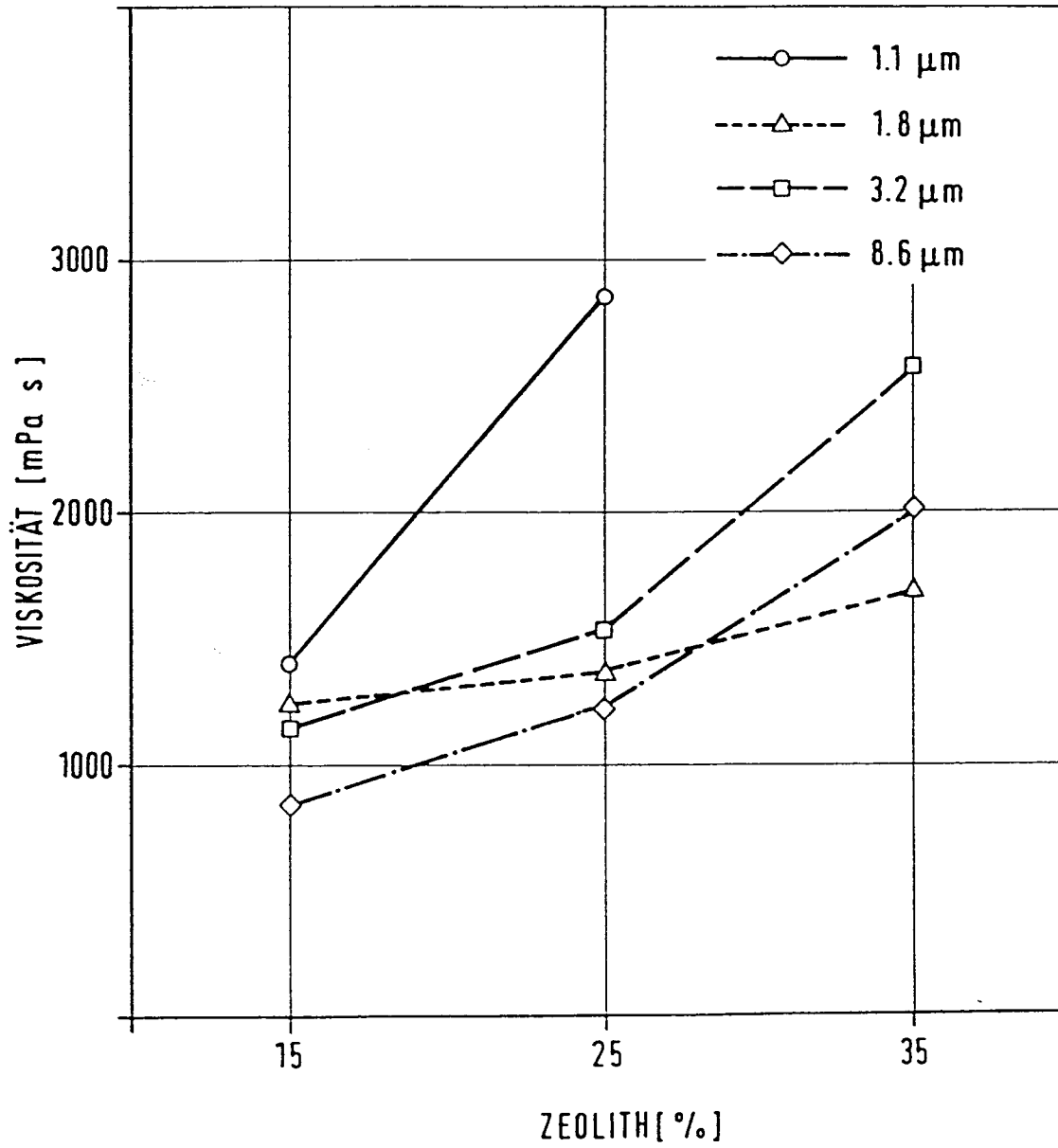


Fig. 9

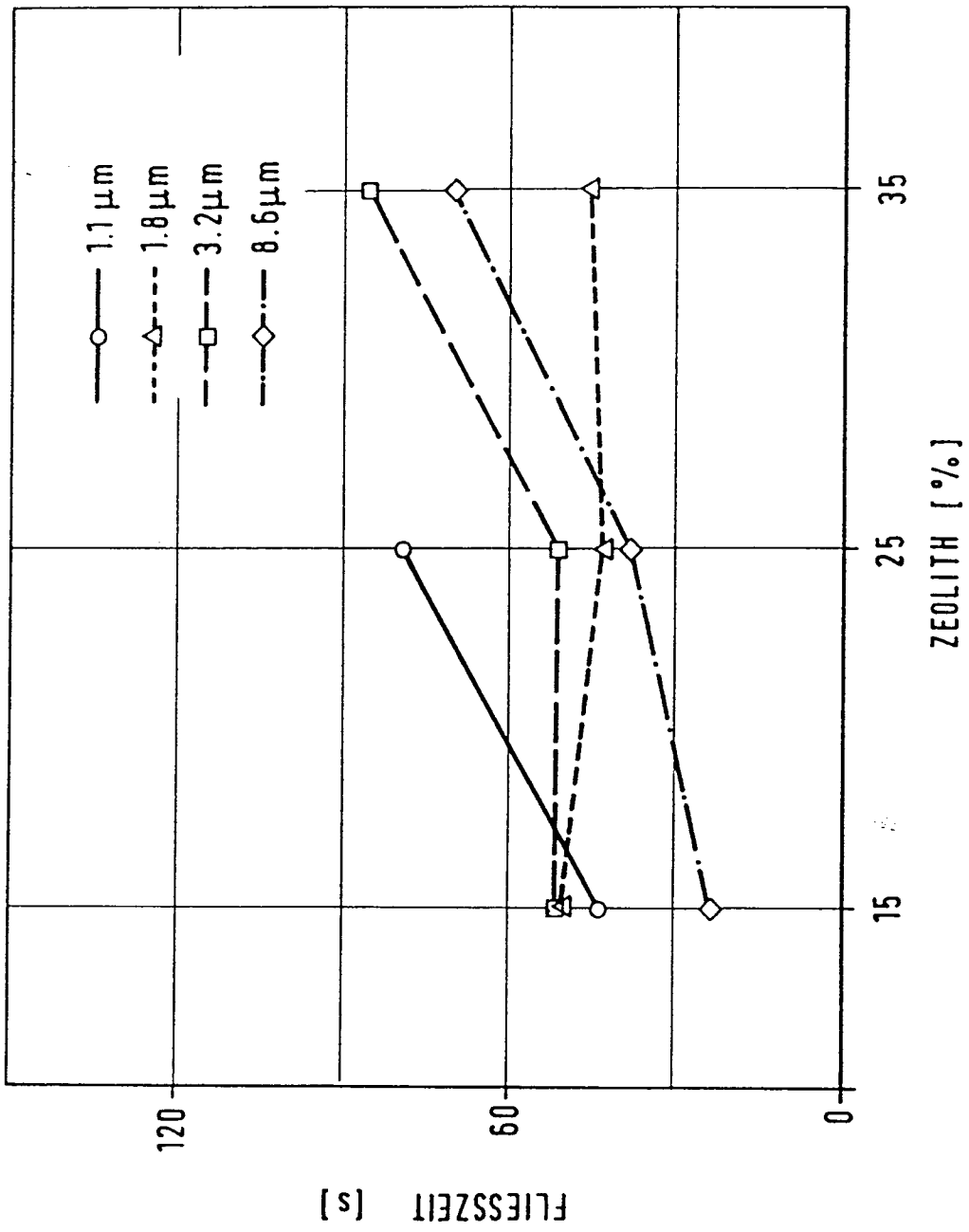


Fig. 10

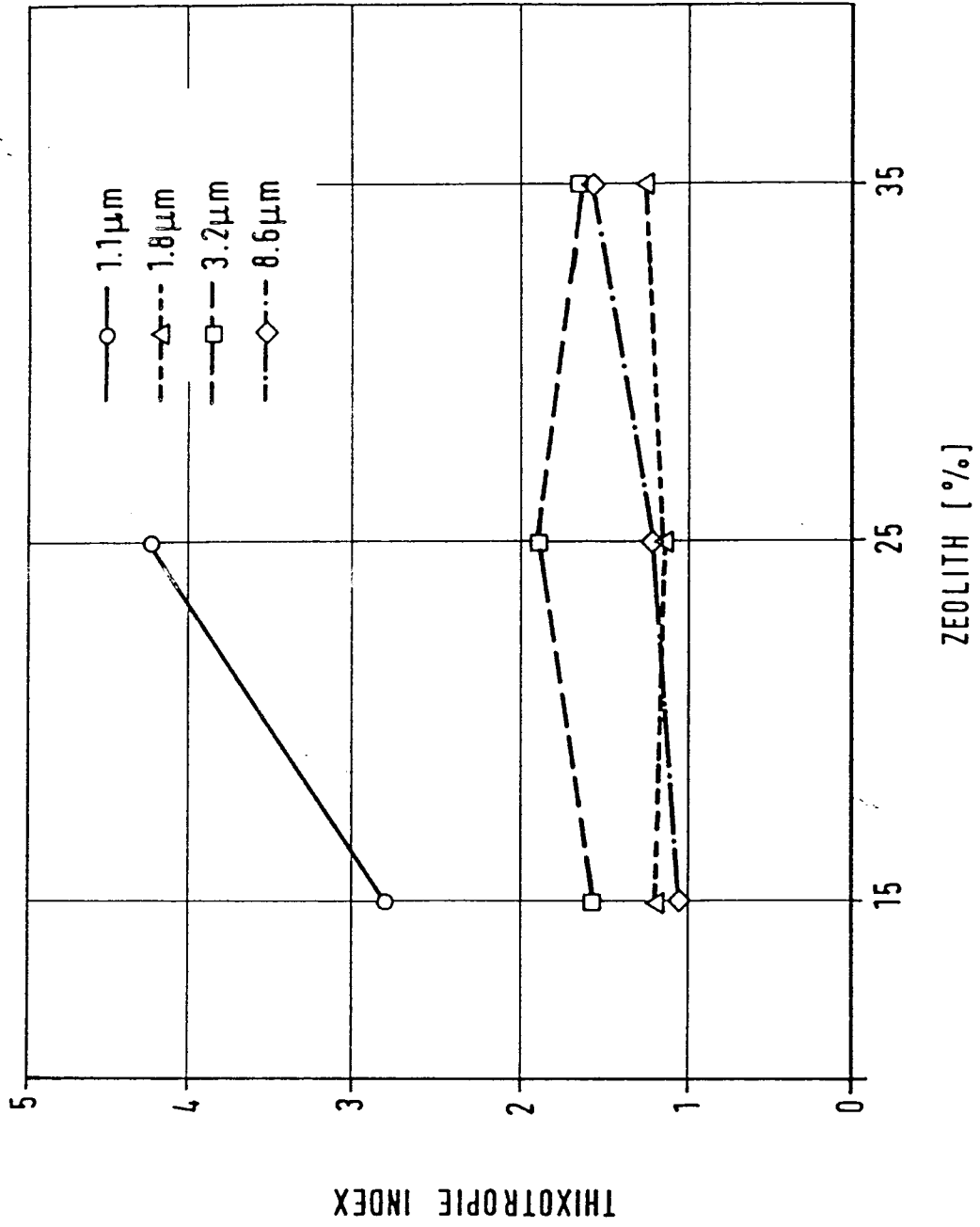


Fig. 11