



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
03.08.94 Patentblatt 94/31

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/12, C11D 3/37,**
C11D 1/825

②① Anmeldenummer : **92101761.2**

②② Anmeldetag : **04.02.92**

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

③⑩ Priorität : **22.03.91 DE 4109501**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
23.09.92 Patentblatt 92/39

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
03.08.94 Patentblatt 94/31

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 120 659
EP-A- 0 183 945
EP-A- 0 294 694

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8832,
Derwent Publications Ltd., London, GB;
AN88-225112 & JP-A-63 161 094
WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8523,
Derwent Publications Ltd., London, GB;
AN85-137246 & JP-A-59 223 799
WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8223,
Derwent Publications Ltd., London, GB;
AN82-47274E & JP-A-57 071 816

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

⑦② Erfinder : **Leonhardt, Wolfgang, Dr.**
Röderbergweg 41
W-6000 Frankfurt/Main 1 (DE)
Erfinder : **Bergmann, Roland**
Rue d'Acheres 5 a
W-6451 Grosskrotzenburg (DE)

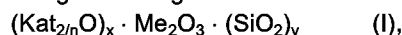
EP 0 504 564 B1

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

Es ist bekannt zum Waschen und Reinigen von festen Materialien, insbesondere von Textilien, Wasch- und Reinigungsmittel zu verwenden, bei welchen die Rolle der Calcium komplex 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).

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.

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

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.

Die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln besonders geeigneten Aluminiumsilikate besitzen ein Calciumbindevermögen von vorzugsweise 50 bis 200 mg CaO/g des wasserfreien Aluminiumsilikates. 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.

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.

Im Rahmen des vorstehend skizzierten Herstellungsverfahrens für Wasch- oder Reinigungsmittel werden die Aluminiumsilikate beispielsweise als wässrige Suspension angeliefert bzw. eingesetzt. Dabei wären gewisse Verbesserungen der Suspensionseigenschaften - z. B. Suspensionsstabilität und der Pumpbarkeit - der in wässriger Phase dispergierten Aluminiumsilikate noch erwünscht.

Es ist bekannt zur Bildung von Aluminiumsilikatsuspensionen Alkylphenoläthylenaddukte zu verwenden (DE-A 26 15 698).

Aufgrund des steigenden ökologischen Bewußtseins wird zunehmendes Augenmerk auf die biologische Abbaubarkeit gelegt.

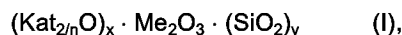
Es ist aus der DE-A 32 09 631 bekannt, Nonylphenoethoxylate einzusetzen. Diese Verbindungen gelten aufgrund ihres Benzolringes und ihres verzweigten Nonyl-Rests als schlecht abbaubar, wobei insbesondere die Gefahr besteht, daß toxisches Nonylphenol als metastabiles Abbauprodukt entsteht. Auf die Verwendung von Nonylphenoethoxylaten wurde aus diesem Grund von der deutschen Waschmittelindustrie verzichtet.

Es ist aus der DE-A 34 44 311 bekannt, iso-Tridecylalkoholethoxylate einzusetzen. Dabei handelt es sich um verzweigt-kettige Alkohole mit einem Verzweigungsgrad von mindestens 50 %; einem unüberschaubaren Isomerengemisch, oft mit allen möglichen Verzweigungen wie Methyl, Äthyl, Propyl, iso-Propyl u. a.

Es ist aus der DE-A 37 19 042 bekannt, eine Mischung aus zwei Oxoalkoholethoxylaten der Formel R-(OCH₂-CH₂)_n-OH einzusetzen. Da werden jedoch nachteiligerweise bei hohen Feststoffkonzentrationen bei Raumtemperatur eine zu hohe Viskosität erzielt.

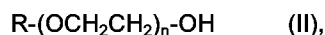
Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige, pumpfähige, stabile Suspension eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigten Silikates, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension

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 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 0,5 bis 6 bedeuten, und

B) als dispergierend wirkenden Bestandteil eine Mischung aus mindestens zwei Oxoalkoholethoxylaten der Formel II



wobei R = C₁₀-C₁₅ Alkyl mit einem Verzweigungsgrad von 0 bis 90 % linear und 10 bis 10 % einfach Methyl verzweigt aufweisen

n = 3 - 5,25 Mol EO bei Komponente 1

n = 5,5 - 7,0 Mol EO bei Komponente 2 und

5 C) ein Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulgewicht von 200 bis 2000 enthält, wobei die Komponenten B und C 0,5 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 1,4 bis 1,6 Gew.-%, bezogen auf die Suspension betragen und die Komponente C, bezogen auf die Stabilisatormenge, bestehend aus den Komponenten B und C, in einer Menge von 3 bis 20 Gew.% eingesetzt wird.

In der erfindungsgemäßen Suspension kann die Komponente A kristallin sein.

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

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

Die vorstehend genannten Verbindungen sind die wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Suspension.

15 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, schaumdämpfende 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.

20 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 Kolloid wie beispielsweise Polyvinylalkohol enthält. Vorteilhaft wird z. B. ein Lösungsvermittler - sehr geeignet - ist Natriumtoluolsulfonat - eingesetzt.

25 Der Anteil des Lösungsvermittlers an der Gesamtsuspension kann beispielsweise in der gleichen Größenordnung wie der Anteil des Stabilisierungsmittels liegen. Weitere als Lösungsvermittler geeignete Verbindungen sind der Fachwelt allgemein bekannt; hydrotrophe Mittel wie beispielsweise Benzolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure bzw. deren wasserlösliche Salze oder auch Octylsulfat sind geeignet.

30 Bei sämtlichen Angaben zur "Konzentration der Aluminiumsilikate" zum "Feststoffgehalt" oder zum Gehalt an "Aktivsubstanz" (=AS) wird auf den Zustand der Aluminiumsilikate Bezug genommen, der nach einstündigem Trocknen bei 800 °C erreicht wird. Bei dieser Trocknung wird das anhaftende und das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

35 Bei Komponente A kann es sich um amorphe oder um kristalline Produkte handeln, wobei selbstverständlich auch Mischungen von amorphen und kristallinen Produkten und auch teilkristalline Produkte einsetzbar sind. Die Aluminiumsilikate 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 erfolgen. 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.

40 Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponente erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus Al(OH)₃, Al₂O₃ oder SiO₂ lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. aluminatlösungen Aluminiumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimensionale Raumgitterstruktur aufweisen.

45 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:



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

50 a) 0,7 - 1,1 Na₂O · Al₂O₃ · 1,3 - 2,4 SiO₂

b) 0,7 - 1,1 Na₂O · Al₂O₃ · 2,4 - 3,3 SiO₂

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wässriger Suspension vorliegende amorphe oder kristalline Aluminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50 bis 400 °C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser.

55 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 erfindungsgemäßen Suspension überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann - und dies ist besonders vorteilhaft - ein von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden. Es lassen sich jedoch auch bei mittleren Temperaturen, beispielsweise bei 80 bis 200 °C, bis zur Entfernung des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Aluminiumsilikate zur Bereitung erfindungsgemäßer Suspensionen verwenden.

Die Teilchengröße der einzelnen Aluminiumsilikatpartikel kann verschieden sein und z. B. im Bereich zwischen 0,1 µ und 0,1 mm liegen. Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 µ bestehen.

Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmesser oberhalb von 45 µ. Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Aggregation 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 noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine Bildung von Agglomeraten 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, 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 bevorzugterweise aus einer Mischung von zwei Oxoalkoholethoxylaten bestehen, wobei die eine Komponente ein Oxoalkoholethoxylat mit 3 bis 5,25 Mol Ethylenoxid und dem Trübungspunkt 56 - 68,5 °C, bevorzugt mit 4 - 5 Mol EO und dem Trübungspunkt 60 - 67 °C, wobei die Kohlenstoffkette R 10 - 15, bevorzugt 12 - 13 C-Atomen, aufweist, ist, und die zweite Komponente (B) ein Oxoalkoholethoxylat mit 5,5 bis 7,0 Mol Ethylenoxid und dem Trübungspunkt 70,5 bis 80 °C, bevorzugt mit 5,75 - 6,5 Mol EO und dem Trübungspunkt 71 - 77 °C, wobei die Kohlenstoffkette R 10 - 15, bevorzugt 12 - 13 C-Atome aufweist, ist.

Die Oxoalkoholethoxylate können in einem Verhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 2 : 3 bis 3 : 2, insbesondere 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9 miteinander vermischt sein.

Die Konzentration der Komponenten B und C in der wässrigen Suspension kann 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 Komponente C wird (bezogen auf die Stabilisatormenge, bestehend aus den Komponenten B und C) in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das mittlere Molekulargewicht des Polyethylenglykols 200 bis 1000 betragen.

Die erfindungsgemäße Suspension weist den Vorteil auf, daß sie in dem Temperaturbereich unterhalb 25 °C sedimentationsstabil ist und eine pumpfähige Konsistenz aufweist.

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

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

Ein ganz besonderer Vorteil ist der Einsatz von Polyethylenglykol im Stabilisatorgemisch. Die Stabilität der Zeolithsuspension bleibt bei Zusatz von Polyethylenglykol bis 15 % unbeeinflusst, erst ab 20 % Polyethylenglykolumsatz sinkt die stabilisierende Wirkung des Tensidgemisches. Dagegen ergeben sich unerwartet positive Einflüsse auf Viskosität und ganz besonders auf das Auslaufverhalten durch Zusatz von Polyethylenglykol. Im Bereich von 5 - 15 % Polyethylenglykolumsatz ergibt sich ein optimaler Gehalt, der Stabilität, Viskosität und Auslaufverhalten Rechnung trägt.

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

Die Suspensionen können durch einfaches Vermischen ihrer Bestandteile hergestellt werden, wobei die

Aluminiumsilikate z. B. als solche oder - gegebenenfalls von der Herstellung her - bereits feucht bzw. in wässriger Suspension befindlich eingesetzt werden können. Besonders vorteilhaft ist es, die Komponente B in die von ihrer Herstellung her noch feuchten Aluminiumsilikate z. B. als Filterkuchen einzurühren.

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

Die erfindungsgemäßen Suspensionen zeichnen sich durch hohe Stabilität und durch weitere Vorteile aus.

Ihre stabilisierende Wirkung ist insbesondere bei Aluminiumsilikaten mit Teilchengrößen von 1 bis 30 μ besonders wertvoll. Sie sind pumpbar, so daß sie eine einfache Handhabung feuchter Aluminiumsilikate ermöglichen. Selbst nach längeren Unterbrechnungen im Pumpvorgang sind die Suspensionen einwandfrei um-
10 pumpbar. Aufgrund ihrer hohen Stabilität sind die Suspensionen 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 an beispielsweise Waschmittelhersteller geeignet.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Suspensionen für die Weiterverarbeitung zu trocken erscheinenden, schütt- bzw. rieselfähigen Produkten, also beispielsweise zur Herstellung von pulverförmigen Aluminiumsilikaten. Es treten keine lästigen Rückstände bei der Zufuhr der wässrigen Suspensionen zur Trocknungsappartur auf. Ferner hat sich gezeigt, daß die Suspensionen der Erfindung eine Verarbeitung zu außerordentlich staubfreien Produkten ermöglichen.

Aufgrund ihrer besonderen Stabilität sind die erfindungsgemäßen Suspensionen bereits als solche, d. h. ohne weitere Verarbeitung mit oder ohne weitere waschend, bleichend und/oder reinigend wirkende Zusätze, beispielsweise als Wasserenthärtungsmittel, Wasch- oder Reinigungsmittel und insbesondere als milde flüssige Scheuermittel mit erhöhter Suspensionsstabilität verwendbar.

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.

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

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
30 die oben definierten Aluminiumsilikate in Form der erfindungsgemäßen Suspension 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, 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 Mittels vermischt und das Gemisch anschließend nach einem beliebigen 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 Calciumionen komplex zu binden vermag.

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

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

Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Suspensionen mit zur Bindung von Kristallwasser befähigten Substanzen vereinigt werden, zweckmäßigerweise durch Aufsprühen der Suspension auf die in einem
45 Mischer vorgelegten, zur Bindung 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" vermischt, mit wenigstens einer weiteren waschend oder reinigend wirkenden Verbindung der Zerstäubungstrocknung unterworfen. Hierbei zeigen sich weitere überraschende Vorteile der beanspruchten Aluminiumsilikat-Suspension. Es
50 hat sich nämlich gezeigt, daß bei Einsatz erfindungsgemäßer Suspensionen bei der Zerstäubungstrocknung 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 erfindungsgemäßen Suspension hergestellt worden sind, können auf verschiedenste Weise zusammengesetzt sein. Im allgemeinen enthalten sie wenigstens ein nicht zu den
55 erfindungsgemäß eingesetzten Dispergiermitteln, die in den beanspruchten Aluminiumsilikat-Suspensionen vorliegen, gehörendes wasserlösliches Tensid. Allgemein enthalten sie 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 derartigen Mitteln son-

stige übliche, meist in geringeren Mengen anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sein.

Beispiele

5 Es wird ein Zeolith-A-Filterkuchen und Stabilisator verrührt, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser.
 Als Stabilisator werden die Komponenten B und C verwendet. Angegeben wird der Ethoxylierungsgrad EO. Der eingesetzte Zeolith-A-Filterkuchen wird gemäß DE-OS 26 51 485 hergestellt und weist das dort angegebene Teilchenspektrum auf.

10 Für die Durchführung der Beispiele werden 50 kg unstabilerter Zeolithsuspension mit einem Ekato-Standardmix-Rührer, ausgerüstet mit einer Flügelscheibe, eine Stunde bei 500 µ/min., gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, aufgerührt.

Nach Zugabe von 1,5 Gew.-% Stabilisatorgemisch wird 10 Minuten bei gleicher Geschwindigkeit weitergerührt.

Die Trübungspunkte der eingesetzten Stabilisatoren sind in Tabelle I beschrieben.

15

Tabelle I

20

Trübungspunkte nach DIN 53 917 der verwendeten Oxoalkoholethoxylate (5 g Tensid in 25 g einer 25 %igen Butyldiglykollösung)

25

C _{12/13} -Oxoalkohol - 4,25 EO	63,5 °C
C _{12/13} -Oxoalkohol - 5,75 EO	72,5 °C

30

Vom Herstellprozeß her enthalten die Tenside Polyethylenglykol (PEG) in Mengen von 1 %. Zur Prüfung des Einflusses von PEG auf Stabilität und Fließeigenschaften werden PEG mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 in solchen Mengen zur 1:1-Mischung der beiden Einzeltenside gegeben, daß der Gesamtgehalt an PEG bei 7 % bzw. 15 % und 20 Gew.-% liegt. Die Stabilitätsprüfung erfolgt nach 3 Tagen (Tabelle 2), während Viskositätsprüfung und Auslauftest am gleichen Tag vorgenommen werden (Tabelle 3 und 4).

35

40

45

50

55

55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5

Tabelle II

Stabilisierung von Zeolithsuspension mit Oxoalkoholethoxylaten mit C12/13-Kettenlänge (Feststoffgehalt der Zeolithsuspension: 49 %)

	Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 1 % PEG	Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 7 % PEG	Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 15 % PEG	Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 20 % PEG
Standzeit (Tage)	3/3	3/3	3/3	3/3
Temperatur (°C)	22/45	22/45	22/45	22/45
Klare Phase (mm)	2/5	2/5	3/7	5/10
Homogenität	1/1	1/1	1/1	2/2
Fließverhalten	2/2	2/2	2/2	4/3
Bodensatz (mm)	-/-	-/-	-/-	-/-

Die Bewertung von Homogenität und Fließverhalten erfolgt nach dem Schulnotensystem (1 = sehr gut bis 5 = mangelhaft)

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle III Viskositätsmessungen an stabilisierten Zeolithsuspensionen bei unterschiedlichen Temperaturen (Meßgerät: Brookfield RVT, Spindel 4)

	Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 1 % PEG			Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 7 % PEG			Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 15 % PEG			Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 20 % PEG			
	U/min	5	20	50	5	20	50	5	20	50	5	20	50
10 °C		1600	820	600	1000	600	440	1000	550	400	1000	550	400
25 °C		400	180	120	400	200	120	400	200	120	400	200	120
40 °C		280	150	120	280	150	100	280	150	100	280	150	100

Tabelle IV Bestimmung der Auslaufzeiten mit dem DIN-Becher 4 (DIN 53 211) bei 22 °C

	Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 1 % PEG			Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 7 % PEG			Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 15 % PEG			Oxoalkohol 4,25/5,75 EO 20 % PEG		
	10 °C	61		51			55			57		
25 °C		28		25			24			25		
40 °C		20		19			19			19		

Patentansprüche

1. Wässrige pumpfähige, stabile Suspension eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigten Silikates, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension
- 5 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 I
- $$(Kat_{2n}O)_x \cdot Me_2O_3 \cdot (SiO_2)_y \quad (I),$$
- 10 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 eine Mischung aus mindestens zwei Oxoalkoholethoxylaten der Formel II
- $$R-(OCH_2CH_2)_n-OH \quad (II),$$
- 15 wobei R = C₁₀-C₁₅ Alkyl mit einem Verzweigungsgrad von 0 bis 90 % linear und 10 bis 10 % einfach Methyl verzweigt aufweisen
- n = 3 - 5,25 Mol EO bei Komponente 1
n = 5,5 - 7,0 Mol EO bei Komponente 2 und
- 20 C) ein Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000 enthält, wobei die Komponenten B und C 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Suspension betragen, und die Komponente C, bezogen auf die Stabilisatormenge, bestehend aus den Komponenten B und C, in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-% eingesetzt wird.
2. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A kristallin ist.
- 25 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.
- 30 5. Suspension nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus einer Mischung von zwei Oxoalkoholethoxylaten besteht, wobei die eine Komponente ein Oxoalkoholethoxylat mit 3 bis 5,25 Mol Ethylenoxid und dem Trübungspunkt 56 - 68,5 °C, bevorzugt mit 4 - 5 Mol EO und dem Trübungspunkt 60 - 67 °C, wobei die Kohlenstoffkette R 10 - 15, bevorzugt 12 - 13, C-Atome aufweist, ist, und die zweite Komponente (B) ein Oxoalkoholethoxylat mit 5,5 bis 7,0 Mol Ethylenoxid und dem Trübungspunkt 70,5 bis 80 °C, bevorzugt mit 5,75 - 6,5 Mol EO und dem Trübungspunkt 71 - 77 °C, wobei die Kohlenstoffkette R 10 - 15, bevorzugt 12 - 13 C-Atome aufweist, ist.
- 35 6. Suspension nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Komponente B das Mischungsverhältnis der beiden C₁₂-C₁₅-Oxoalkoholethoxylate 9 zu 1 bis 1 zu 9 beträgt.
7. Verwendung der wässrigen Suspension nach den Ansprüchen 1 - 6 zur Herstellung pulverförmiger Wasch- und Reinigungsmittel.

45

Claims

1. An aqueous, pumpable stable suspension of a water-insoluble silicate capable of binding calcium ions, characterized in that it contains, relative to the total weight of the aqueous suspension,
- 50 A) as a silicate capable of binding calcium, 0.5 to 80 wt% of a finely divided, synthetically produced water-insoluble compound containing bound water of the general formula I
- $$(Cat_{2n}O)_x \cdot Me_2O_3 \cdot (SiO_2)_y \quad (I),$$
- wherein Cat signifies a cation of valency n that is replaceable by calcium, x a number from 0.7 to 1.5, Me boron or aluminium and y a number from 0.8 to 6,
- 55 B) as a dispersive constituent a mixture of at least two oxo alcohol ethoxylates of formula II
- $$R-(OCH_2CH_2)_n-OH \quad (II),$$
- wherein R = C₁₀-C₁₅ alkyl with a degree of branching of 0 to 90 % linear and 10 to 10 % singly methyl branched,

n = 3-5.25 moles EO in component 1

n = 5.5-7.0 moles EO in component 2 and

C) a poly(ethylene glycol) with an average molecular weight of 200 to 2000, wherein components B) and C) amount to 0.5 to 6 wt% relative to the suspension, and component C, relative to the amount of stabilizer consisting of components B and C, is used in an amount of 3 to 20 wt%.

2. A suspension according to Claim 1, characterized in that component A is crystalline.
3. A suspension according to Claim 1 or 2, characterized in that in formula I of component A y signifies a number from 1.3 to 4.
4. A suspension according to Claims 1 to 3, characterized in that component A is a zeolite A.
5. A suspension according to Claims 1 to 4, characterized in that component B consists of a mixture of two oxo alcohol ethoxylates, wherein one component is an oxo alcohol ethoxylate with 3 to 5.25 moles ethylene oxide and a cloud point of 56-68.5 °C, preferably with 4-5 moles EO and a cloud point of 60-67 °C, wherein the carbon chain R has 10-15, preferably 12-13, C atoms and the second component (B) is an oxo alcohol ethoxylate with 5.5 to 7.0 moles ethylene oxide and a cloud point of 70.5 to 80 °C, preferably with 5.75-6.5 moles EO and a cloud point of 71-77 °C, wherein the carbon chain R has 10-15, preferably 12-13, C atoms.
6. A suspension according to Claim 5, characterized in that in component B the mixing ratio of the two C₁₂-C₁₅ oxo alcohol ethoxylates is from 9 to 1 to 1 to 9.
7. The use of the aqueous suspension according to Claims 1-6 for the manufacture of pulverulent washing and cleaning agents.

Revendications

1. Suspension stable, aqueuse pompable d'un silicate insoluble dans l'eau, capable de fixer des ions calcium, caractérisée en ce qu'elle contient par rapport au poids total de la suspension aqueuse
 - A) comme silicate capable de fixer du calcium 0,5 à 80 pour-cent en poids d'un composé de formule générale I insoluble dans l'eau, préparé par synthèse, contenant de l'eau liée, finement divisé,

$$(\text{cat}_{2n}\text{O})_x \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y \quad (\text{I}).$$
 dans laquelle cat représente un cation échangeable avec le calcium, de valence n, x est un nombre de 0,7 à 1,5, Me est du bore ou de l'aluminium et y est un nombre de 0,8 à 6, et
 - B) comme composant à action dispersante un mélange d'au moins deux éthoxylates d'alcool oxo de formule II

$$\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH} \quad (\text{II}),$$
 dans laquelle R = Alkyle C₁₀-C₁₅ avec un taux de ramification de 0 à 90 % linéaire et 100 à 10 % de simple ramification méthyle
 - n = 3 - 5,25 moles d'OE pour le composant 1
 - n = 5,5 - 7,0 moles d'OE pour le composant 2 et
 - C) un polyéthylène glycol avec un poids moléculaire moyen de 200 à 2000,
 les composants B et C représentent de 0,5 à 6% en poids, rapporté à la suspension, et on utilise le composant C, rapporté à la quantité de stabilisant, constitué des composants B et C, en une quantité de 3 à 20 % en poids.
 2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant A est cristallin.
 3. Suspension selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que dans la formule I du composant A, y représente un nombre de 1,3 à 4.
 4. Suspension selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composant A est une zéolite A.
 5. Suspension selon les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composant B est constitué d'un mélange de deux hétoxylates d'alcool oxo, l'un des composants est un hétoxylate d'alcool oxo avec de 3 à 5,25 moles d'oxyde d'éthylène et un point de trouble de 56 - 68,5°C, de préférence avec 4 - 5 moles d'OE

EP 0 504 564 B1

et un point de trouble de 60 - 67°C, la chaîne carbonée R présente 10 - 15, de préférence 12 - 13 atomes de C, et le deuxième composant (B) est un éthoxylate d'alcool oxo avec 5,5 à 7,0 moles d'oxyde d'éthylène et un point de trouble entre 70,5 et 80°C, de préférence avec 5,75 - 6,5 moles d'OE et un point de trouble de 71 - 77°C, la chaîne carbonée R présente 10 - 15, de préférence 12 - 13 atomes de C.

5

6. Suspension selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composant B a une proportion de mélange des deux éthoxylates d'alcool oxo C₁₂-C₁₅ de 9 à 1 jusqu'à 1 à 9.

10

7. Utilisation de la suspension aqueuse selon les revendications 1 à 6 pour préparer des produits lessiviels ou de nettoyage en poudre.

15

20

25

30

35

40

45

50

55