



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 563 631 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(51) Int Cl.7: **C01B 33/20, C11D 3/12**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
30.07.1997 Patentblatt 1997/31

(21) Anmeldenummer: **93103728.7**

(22) Anmeldetag: **09.03.1993**

(54) **Aus Alumosilicaten und Natriumsilicaten bestehende Cogranulate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Sodium silicate and aluminosilicate cogranulates, process for the preparation thereof and use thereof

Cogranulés de silicate de sodium et d'aluminosilicates, procédé pour les fabriquer et utilisation de ceux-ci

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **28.03.1992 DE 4210253**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.1993 Patentblatt 1993/40

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Tapper, Alexander, Dr.**
W-4050 Mönchengladbach 2 (DE)

- **Schimmel, Günther, Dr.**
W-5042 Erftstadt-Gymnich (DE)
- **Wingefeld, Gerd, Dr.**
W-5358 Bad Münstereifel-Eschweiler (DE)
- **Rieck, Hans-Peter, Dr.**
W-6238 Hofheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 209 840 EP-A- 0 267 371
EP-A- 0 283 885 EP-A- 0 377 302
EP-A- 0 405 122 EP-A- 0 425 804
EP-A- 0 452 016 WO-A-92/07932
DE-A- 3 942 066

EP 0 563 631 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft in Wasser leicht zerfallende Cogranulate mit hoher Schüttdichte aus Alumosilicaten und kristallinen Natriumsilicaten mit Schichtstruktur, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

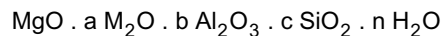
[0002] Aus ökologischen Gründen werden in letzter Zeit in Wasch- und Reinigungsmitteln auf Phosphaten basierende Builder, insbesondere Alkalitriphosphosphate, zunehmend durch neue Buildersysteme verdrängt, die in der Regel aus einem synthetischen, kristallinen Alumosilikat (beispielsweise Zeolith A), einer Alkaliquelle (z.B. Soda) sowie mindestens einem Cobuilder bestehen. Als Cobuilder werden einzeln oder in Kombination Nitrilotriessigsäure oder deren Salze, Phosphonate bzw. Polycarboxylate verwendet.

[0003] Das synthetische, kristalline Alumosilikat muß dabei als sehr feinteiliges Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $d_{50} \leq 10 \mu\text{m}$ eingesetzt werden. Bilden sich während der Herstellung der Alumosilikate, bei ihrer Verarbeitung oder im Laufe der Anwendung größere Agglomerate, so haben die genannten Cobuilder die Aufgabe, die Alumosilikate zu einer Suspension feiner Primärteilchen zu zerteilen. Dies ist insbesondere deshalb erforderlich, weil Agglomerate von Alumosilikaten - speziell von Zeolith A - von sich aus in Wasser keine Zerfallstendenz in die Primärteilchen aufweisen.

[0004] Mit der in jüngster Zeit erfolgten Markteinführung sog. Kompaktwaschmittel geht der Wunsch nach einer Erhöhung der Schüttdichte der einzelnen Komponenten von Wasch- und Reinigungsmitteln einher, beispielsweise durch Sprühagglomeration oder durch Kompaktierung. Auf diese Art hergestellte Agglomerate bzw. Kompakte von Alumosilikaten - speziell von Zeolith A - bedingen auf Grund ihrer mangelnden Zerfallstendenz in Wasser in der Regel einen erhöhten Einsatz von Cobuildern.

[0005] Nachteilig ist bei den genannten Cobuildern ihre negative ökologische Beurteilung. So sind die heute überwiegend eingesetzten Polycarboxylate biologisch nicht abbaubar. Aus diesem Grunde wurden Versuche unternommen, zu einem mindestens überwiegend anorganischen Buildersystem zu gelangen.

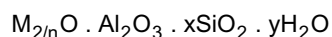
[0006] So sind aus der US-PS 4 737 306 feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit der Oxidsummenformel



bekannt, worin M für Natrium und/oder Lithium steht und wobei a, b, c und n jeweils eine Zahl in den Bereichen 0,05 bis 0,4; 0 bis 0,3; 1,2 bis 2,0 und 0,3 bis 3,0 bedeuten. Diese Schichtsilikate, welche als Waschmittelrohstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind, werden hergestellt, indem man wasserlösliches Natriumsilikat mit Oxiden, Hydroxiden oder wasserlöslichen Salzen des Magnesiums, Aluminiums und Lithiums in wäßriger Lösung bzw. Aufschlämmung bei 150 bis 250°C 1 bis 20 Stunden unter Eigendruck hydrothermal umsetzt.

[0007] Nachteilig ist bei den bekannten magnesium- und aluminiumhaltigen Schichtsilikaten, daß ihre wasserenthärtende Wirkung gering ist. Deswegen muß ihre Menge in der Formulierung hoch angesetzt werden, wodurch sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser die Schlammmenge in den Kläranlagen beträchtlich erhöht. Schließlich können sie in einem Buildersystem nicht Alkalilieferant sein.

[0008] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen auf anorganischer Basis anzugeben, welche in Wasser leicht in die Primärteilchen zerfallen und als Cobuilder eine Sprengwirkung auf Agglomerate bzw. Kompakte ausüben. Gemäß der Erfindung sind es Cogranulate bestehend aus Alumosilicaten und kristallinen Natriumsilicaten mit Schichtstruktur, wobei Alumosilicate der allgemeinen Formel



verwendet sind, in welcher M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, n die Wertigkeit des Kations angibt, $x \geq 2$ ist und y einen Wert zwischen 0 und 8 hat, und wobei die Natriumsilicate ein $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von (1,8 bis 4,2): 1 aufweisen.

[0009] Die erfindungsgemäßen Cogranulate können wahlweise auch noch dadurch weitergebildet sein, daß

- a) sie mindestens 3 Gewichts% Natriumsilicate enthalten;
- b) sie als Alumosilicate Zeolith A enthalten;
- c) ihre Schüttdichte mindestens 700 g/l beträgt;
- d) die Natriumsilicate ein $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von (1,9 bis 2,1): 1 aufweisen.

[0010] Ein Verfahren zur Herstellung der Cogranulate kann dadurch gekennzeichnet sein, daß man die Alumosilicate und Natriumsilicate in Pulverform miteinander vermischt; daß man das Gemisch einer Zone zuführt, in welcher es

zwischen zwei sich zueinander im entgegengesetzten Sinn drehenden Walzen unter Druck zu einen Festkörper kompaktiert wird; daß man den Festkörper zerkleinert; und daß man schließlich die gewünschten Korngrößen vom Über- und Unterkorn abtrennt.

[0011] Schließlich können die erfindungsgemäßen Cogranelate in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden, beispielsweise als Builder.

[0012] Die in den Cogranelaten gemäß der Erfindung enthaltenen kristallinen Natriumsilicate mit Schichtstruktur sind langsam wasserlöslich, wodurch eine Schlammentlastung der Kläranlagen erreicht wird.

[0013] Auf Grund der Wasserlöslichkeit der in den erfindungsgemäßen Cogranelaten enthaltenen kristallinen Natriumsilicate kann in der Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung die Komponente Soda gegebenenfalls ganz entfallen, da die kristallinen Natriumsilicate ein Alkalilieferant sind.

[0014] Da die Sprengwirkung der in den Cogranelaten gemäß der Erfindung enthaltenen kristallinen Natriumsilicate beträchtlich ist, genügen im Cogranelat bereits kleine Mengen Natriumsilicat, um Agglomerate bzw. Kompaktate von Aluminosilicaten zu suspendieren.

[0015] Die wasserenthärtende Wirkung der in den erfindungsgemäßen Cogranelaten enthaltenen kristallinen Natriumsilicate ist mit ca. 75 mg Ca/g (gemessen an Wasser mit 30° dH bei 20°C und pH 10,5) stark ausgeprägt.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0016] 30 kg Zeolith A wurden auf einem Kompaktor (Fa. Bepex GmbH) mit einem Walzendurchmesser von 200 mm bei einer Linienpreßkraft von 30 kN/cm verpreßt und anschließend zu einem Granulat mit $d_{50} = 480 \mu\text{m}$ aufgemahlen. Die Untersuchung des Zerfalls des Granulates in Wasser (17°dH) erfolgte zeitabhängig mit einem MICRO-TRAC Series 9200 (Fa. Leeds & Nothrup GmbH). Zusätzlich wurde das Calciumbindevermögen (KBV) mit Hilfe einer calciumsensitiven Elektrode (Fa. Orion Research Inc.) nach 10 Minuten bei 20°C und einem pH-Wert von 10,2 ermittelt:

$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 1 min	$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 4 min	KBV [mg CaCO_3 /g]	Schüttdichte [g/l]
421,1	405,2	78,1	680

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0017] 29,7 kg Zeolith A und 0,3 kg $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit Schichtstruktur (δ -Modifikation) wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit $d_{50} = 510 \mu\text{m}$ aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht:

$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 1 min	$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 4 min	KBV [mg CaCO_3 /g]	Schüttdichte [g/l]
173,2	138,1	122,2	695

Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

[0018] 29,1 kg Zeolith A und 0,9 kg $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit Schichtstruktur (δ -Modifikation) wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit $d_{50} = 510 \mu\text{m}$ aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht:

$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 1 min	$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 4 min	KBV [mg CaCO_3 /g]	Schüttdichte [g/l]
56,7	51,0	170,2	710

Beispiel 4 (gemäß der Erfindung)

[0019] 21 kg Zeolith A und 9 kg $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit Schichtstruktur (β -Modifikation) wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit $d_{50} = 520 \mu\text{m}$ aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht:

$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 1 min	$d_{50} [\mu\text{m}]$, nach 4 min	$d_{50} [\text{mgCaCO}_3/\text{g}]$	Schüttdichte [g/l]
18,9	13,3	187,9	760

Beispiel 5 (gemäß der Erfindung)

[0020] Beispiel 3 wurde mit der Änderung wiederholt, daß 27 kg Zeolith A und 3 kg Na₂Si₂O₅ mit Schichtstruktur (δ-Modifikation) im EIRICH-Mischer vorgemischt wurden:

d ₅₀ [µm],nach 1 min	d ₅₀ [µm],nach 4 min	KBV [mgCaCO ₃ /g]	Schüttdichte [g/l]
36,8	30,3	181,9	720

Beispiel 6 (gemäß der Erfindung)

[0021] 27 kg Zeolith A und 3 kg Kanemit (NaHSi₂O₅ · 3H₂O) wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit d₅₀ = 520 µm aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht:

d ₅₀ [µm],nach 1 min	d ₅₀ [µm],nach 4 min	d ₅₀ [mgCaCO ₃ /g]	Schüttdichte [g/l]
50,1	44,2	176,3	750

Beispiel 7 (gemäß der Erfindung)

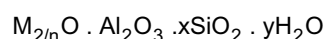
[0022] 27 kg Zeolith A und 3 kg Makatit (Na₂Si₄O₉ · 5H₂O) wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit d₅₀ = 534 µm aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht:

d ₅₀ [µm],nach 1 min	d ₅₀ [µm],nach 4 min	KBV [mgCaCO ₃ /g]	Schüttdichte [g/l]
43,2	37,9	153,7	725

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, DE, FR, GB, IT, NL

1. In Wasser leicht zerfallende Cogranelate mit hoher Schüttdichte bestehend aus Alumosilicaten und kristallinen Natriumsilicaten mit Schichtstruktur, wobei Alumosilicate der allgemeinen Formel



verwendet sind, in welcher M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, n die Wertigkeit des Kations angibt, x ≥ 2 ist und y einen Wert zwischen 0 und 8 hat, und wobei die Natriumsilicate ein SiO₂/Na₂O-Verhältnis von (1,8 bis 4,2): 1 aufweisen.

2. Cogranelate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens 3 Gewichts% Natriumsilicate enthalten.
3. Cogranelate nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Alumosilicate Zeolith A enthalten.
4. Cogranelate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihre Schüttdichte mindestens 700 g/l beträgt.
5. Cogranelate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Natriumsilicate ein SiO₂/Na₂O-Verhältnis von (1,9 bis 2,1): 1 aufweisen.
6. Verfahren zur Herstellung der Cogranelate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Alumosilicate und Natriumsilicate in Pulverform miteinander vermischt; daß man das Gemisch einer Zone zuführt, in welcher es zwischen zwei sich zueinander im entgegengesetzten Sinn drehenden Walzen

unter Druck zu einem Festkörper kompaktiert wird; daß man den Festkörper zerkleinert; und daß man schließlich die gewünschten Korngrößen vom Über- und Unterkorn abtrennt.

7. Verwendung der Cogranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 in Wasch- und Reinigungsmitteln.

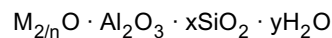
Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser leicht zerfallenden Cogranulaten mit hoher Schüttdichte bestehend aus Alumosilicaten und kristallinen Natriumsilicaten mit Schichtstruktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Alumosilicate der allgemeinen Formel $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, in welcher M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, n die Wertigkeit des Kations angibt, $x \geq 2$ ist und y einen Wert zwischen 0 und 8 hat, und Natriumsilicate mit einem SiO_2/Na_2O -Verhältnis von (1,8 bis 4,2): 1 in Pulverform miteinander vermischt; daß man das Gemisch einer Zone zuführt, in welcher es zwischen zwei sich zueinander im entgegengesetzten Sinn drehenden Walzen unter Druck zu einem Festkörper kompaktiert wird; daß man den Festkörper zerkleinert; und daß man schließlich die gewünschten Korngrößen vom Über- und Unterkorn abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch mindestens 3 Gewichts% Natriumsilicate enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch als Alumosilicate Zeolith A enthält.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schüttdichte der Cogranulate mindestens 700 g/l beträgt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Natriumsilicate im Gemisch ein SiO_2/Na_2O -Verhältnis von (1,9 bis 2,1) : 1 aufweisen.
6. Verwendung der nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Cogranulate in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Claims

Claims for the following Contracting States : BE, DE, FR, GB, IT, NL

1. Cogranulates of high bulk density which easily disintegrate in water and are consisting of aluminosilicates and crystalline sodium silicates having a layered structure, the aluminosilicates used being of the formula



in which M is an alkali metal or alkaline earth metal, n indicates the valency of the cation, $x \geq 2$ and y has a value of between 0 and 8, and the sodium silicates having an SiO_2/Na_2O ratio of (1.8 to 4.2) : 1.

2. Cogranulates as claimed in claim 1, **characterized in that** they contain at least 3% by weight of sodium silicates.
3. Cogranulates as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** they contain zeolite A as the aluminosilicates.
4. Cogranulates as claimed in at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** their bulk density is at least 700 g/l.
5. Cogranulates as claimed in at least one of claims 1 to 4, **characterized in that** the sodium silicates have an SiO_2/Na_2O ratio of (1.9 to 2.1):1.
6. A process for preparing the cogranulates of at least one of claims 1 to 5, **characterized in that** the aluminosilicates and sodium silicates are mixed in pulverulent form with one another; the mixture is introduced into a zone in which

it is compacted under pressure between two rolls rotating in opposite directions to form a compact; the compact is comminuted; and finally the desired particle sizes are separated from the oversize and undersize material.

7. The use of the cogranulates of at least one of claims 1 to 5 in washing and cleaning compositions.

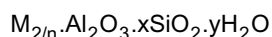
Claims for the following Contracting State : ES

1. A process for preparing cogranulates of high bulk density which easily disintegrate in water and are consisting of aluminosilicates and crystalline sodium silicates having a layered structure, **characterized in that** aluminosilicates of the formula $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, in which M is an alkali metal or alkaline earth metal, n indicates the valency of the cation, x is ≥ 2 and y has a value of between 0 and 8 and sodium silicates having an SiO_2/Na_2O ratio of (1.8 to 4.2):1 are mixed in pulverulent form with one another; the mixture is introduced into a zone in which it is compacted under pressure between two rolls rotating in opposite directions to form a compact; the compact is comminuted; and finally the desired particle sizes are separated from the oversize and undersize material.
2. The process of claim 1, **characterized in that** the mixture contains at least 3% by weight of sodium silicates.
3. The process of claim 1 or 2, **characterized in that** the mixture contains zeolite A as the aluminosilicates.
4. The process of at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** the bulk density of the cogranulates is at least 700 g/l.
5. The process of at least one of claims 1 to 4, **characterized in that** the sodium silicates in the mixture have an SiO_2/Na_2O ratio of (1.9 to 2.1):1.
6. The use of the cogranulates prepared as claimed in at least one of claims 1 to 5 in washing and cleaning compositions.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, DE, FR, GB, IT, NL

1. Granulés mélangés à haute densité apparente, se désagrégeant facilement dans l'eau, qui consistent en aluminosilicates et silicates de sodium cristallins à structure lamellaire, les aluminosilicates répondant à la formule générale



dans laquelle M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, n est la balance du cation, $x \geq 2$ et y est un nombre allant de 0 à 8, et les silicates de sodium présentent un rapport SiO_2/Na_2O de 1,8 à 4,2 : 1.

2. Granulés mélangés selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent au moins 3 % en poids de silicates de sodium.
3. Granulés mélangés selon la revendication 1 ou 2, **caractérisés en ce que** l'aluminosilicate qu'ils contiennent est la zéolithe A.
4. Granulés mélangés selon au moins l'une des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** leur densité apparente est d'au moins 700 g/l.
5. Granulés mélangés selon au moins une des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** les silicates de sodium présentent un rapport SiO_2/Na_2O de 1,9 à 2,1 : 1.
6. Procédé de préparation des granulés mélangés selon au moins une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce**

que l'on mélange les aluminosilicates et les silicates de sodium entre eux, à l'état de poudres, on envoie le mélange dans une zone dans laquelle il est comprimé en un corps solide entre deux cylindres tournant en sens contraires, on broie ce corps solide et finalement on sépare les grains aux dimensions voulues des grains aux dimensions supérieures et inférieures.

7. Utilisation des granulés mélangés selon au moins une des revendications 1 à 5 dans des produits de lavage et de nettoyage.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de préparation de granulés mélangés à haute densité apparente et se désagrégeant facilement dans l'eau à partir d'aluminosilicates et de silicates de sodium cristallins à structure lamellaire, **caractérisé en ce que** l'on mélange entre eux, à l'état de poudres, des aluminosilicates de formule générale $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, dans laquelle M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, n est la valence du cation, $x \geq 2$ et y est un nombre allant de 0 à 8, et les silicates de sodium présentant un rapport SiO_2/Na_2O de 1,8 à 4,2 : 1, on envoie le mélange dans une zone dans laquelle il est comprimé en un corps solide entre deux cylindres tournant en sens contraires ; on broie le corps solide et finalement on sépare des grains aux dimensions voulues les grains aux dimensions supérieures et inférieures.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange contient au moins 3 % en poids de silicates de sodium.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'aluminosilicate contenu dans le mélange est la zéolithe A.
4. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la densité apparente des granulés mélangés est d'au moins 700 g/l.
5. Procédé selon au moins une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les silicates de sodium du mélange présentent un rapport SiO_2/Na_2O de 1,9 à 2,1 : 1.
6. Utilisation des granulés mélangés préparés selon au moins une des revendications 1 à 5 dans des produits de lavage et de nettoyage.