



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 578 987 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **93109657.2**

⑮ Int. Cl. 5: **C01B 33/32**

⑭ Anmeldetag: **17.06.93**

⑯ Priorität: **17.07.92 DE 4223546**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.01.94 Patentblatt 94/03**

⑲ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB NL**

⑯ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

**D-65926 Frankfurt(DE)**

⑰ Erfinder: **Bauer, Harald, Dr.**  
**Adam-Stegerwald-Strasse 11**  
**D-6093 Flörsheim(DE)**  
Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**  
**Ehrenstrasse 16**  
**D-5042 Erftstadt-Gymnich(DE)**  
Erfinder: **Tapper, Alexander, Dr.**  
**Limitenstrasse 152**  
**D-4050 Mönchengladbach 2(DE)**

⑳ Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Natriumsilikaten und einem weiteren Salz sowie die Verwendung des Gemisches.

㉑ Zur Herstellung eines Gemisches aus Natriumsilikaten mit Schichtstruktur und einem molaren  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,9 : 1 bis 20 : 1 und aus mindestens einem einen Wasch- oder Reinigungs vorgang unterstützenden weiteren Salz setzt man zunächst im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Rühren um. Anschließend setzt man dem Umsetzungsprodukt Wasserstoffperoxidlösung zu. Schließlich dampft man die Reaktionsmischung unter Unterdruck ein und trocknet sie.

Dieses Gemisch kann als Mittel zum Waschen, Reinigen und Geschirrspülen sowie zum Bleichen von Zellstoff und Papier verwendet werden.

**EP 0 578 987 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Natriumsilikaten mit Schichtstruktur und einem molaren  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,9 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise von 3,5 : 1 bis 4,5 : 1 und aus mindestens einem einen Wasch- oder Reinigungsvorgang unterstützenden weiteren Salz sowie die Verwendung dieses Gemisches.

Moderne Waschmittel stellen Mehrstoffgemische dar, die aus Buildern, Cobuildern, einem Bleichsystem und einem Stabilisator bestehen. Dabei werden als Builder beispielsweise Natriumtritylphosphat oder Zeolith A, als Cobuilder Polycarboxylate, als Bleichsysteme Percarbonate oder eine Mischung von Perboraten und Tetraacetylthylenediamin (TAED) und als Stabilisatoren Phosphonate verwendet.

So kann ein Wasch- und Reinigungsmittel neben Tensiden kristallines schichtförmiges Natriumsilikat als Builder enthalten (vgl. EP-PS 164 514). Weiterhin sind solche Schichtsilikate von besonderem Interesse, welche die Zusammensetzung  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  aufweisen und deren Struktur sich vom Kanemit ableitet, beispielsweise  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Kanemit kann entweder aus  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  oder aus  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  durch Behandeln mit einem Wasser-Methanol-Gemisch bei 100 °C, anschließendes 24-stündiges Erhitzen auf 700 °C und nachfolgende Behandlung mit Wasser erhalten werden.

Nachteilig ist dabei, daß diese Herstellung wegen der erforderlichen kontrollierten Zugabe der einzelnen Substanzen aufwendig ist und wegen der Brennbarkeit des Methanols erhebliche Sicherheitsvorkehrungen erfordert.

Nach der EP-PS 164 514 wird ein kanemitägliches Produkt dadurch erhalten, daß  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  mit Wasser aufgeschlämmt wird, die Aufschlämung anschließend filtriert und der resultierende Feststoff schließlich bei 105 °C getrocknet wird.

Dabei ist von Nachteil, daß diese Aufschlämung außerordentlich schlecht filtrierbar ist.

Natriumperoxocarbonhydrat, welches als Bleich- und Oxidationsmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung findet, wird aus wäßrigen Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid erhalten, wobei Natriumchlorid, Natriumpolyphosphate oder Polyacrylate als Aussalz- und Kristallisierungshilfsmittel dienen (vgl. "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 17, Seite 734).

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Natriumhydrogensilikat und einem weiteren Salz, welches unterstützend auf den Wasch- und Reinigungsvorgang einwirkt, anzugeben, wobei das weitere Salz bei der Herstellung gebildet wird und bei der Herstellung selbst keine Filtrationsprobleme

aufreten. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Röhren umsetzt und daß man dem Umsetzungsprodukt Wasserstoffperoxidlösung zusetzt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- 10 a) man die Reaktionsmischung unter Unterdruck eindampft und trocknet;
- b) man die Reaktionsmischung in einen warmen Gasstrom eindampft und trocknet;
- c) man die Reaktionsmischung vor dem Eindampfen filtriert;
- d) die Eindampfung bei Temperaturen bis zu 110 °C erfolgt;
- e) die Umsetzung des Natriumsilikates im Riesenzustand erfolgt und Säure und Wasserstoffperoxid versprüht oder zerstäubt zugesetzt werden;
- f) als Säuren Kohlendioxid, Natriumhydrogencarbonat, Borsäure, Natriumtetraborat, Alkansulfonsäuren, Alkancarbonsäuren und/oder Hydroxykarbonsäuren verwendet sind.

Schließlich kann das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gemisch als Mittel zum Waschen, Reinigen und Geschirrspülen sowie zum Bleichen von Papier und Zellstoff verwendet werden.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Gemisches als Wasch-, Reinigungs- und Geschirrspülmittel beruht auf der schichtförmigen Molekülstruktur und des Eigen-pH-Wertes des in ihm enthaltenen Hydrogensilikates, wodurch die Einlagerung bzw. Fällung der im Wasser enthaltenen Erdalkaliionen (Enthärten des Wassers) bewirkt wird.

Das Gemisch gemäß der Erfindung kann einen Peroxidgehalt bis zu etwa 17 Gewichts% aufweisen.

#### Beispiel 1 (gemäß der Erfindung)

In einem von außen temperierbaren Gefäß wurden 485 g entionisiertes Wasser vorgelegt und 228 g im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat eingetragen. Nach Kühlung auf 10 °C wurde unter Röhren  $\text{CO}_2$  eingeleitet, wobei ein Temperaturanstieg über 20 °C durch entsprechende weitere Kühlung verhindert wurde. Die  $\text{CO}_2$ -Einleitung wurde bei Erreichen eines pH-Wertes von 10,3 beendet. Bei Temperaturen zwischen 20 und 25 °C wurden 75 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (70 Gewichts%) eingetragen. Nach Kühlung auf etwa 0 °C wurde die Reaktionsmischung in vier Teile aufgeteilt:

Teil a wurde bei Raumtemperatur und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 48,6 g Gemisch mit 11,7

Teil b	Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen; wurde bei 50 °C und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 40,2 g Gemisch mit 10,3 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;	5	Teil a	wurde bei Raumtemperatur und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 91,9 g Gemisch mit 11,4 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
Teil c	wurde filtriert und bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet, wobei 73,5 g Gemisch mit 9,2 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;	10	Teil b	wurde bei 50 °C und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 95,8 g Gemisch mit 9,6 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
Teil d	wurde filtriert und bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 62,5 g Gemisch mit 8,7 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen.	15	Teil c	wurde filtriert und bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet, wobei 109,4 g Gemisch mit 9,4 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
Beispiel 2 (gemäß der Erfindung)		15	Teil d	wurde filtriert und bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 106,2 g Gemisch mit 9,2 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen.

In einem von außen temperierbaren Gefäß wurden in 650 g vorgelegtes Wasser 228 g im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat eingetragen. Dann wurden 107 g NaHCO<sub>3</sub> langsam in fester Form zugegeben. Nach Erreichen eines pH-Wertes von 10,5 wurden bei Temperaturen zwischen 20 und 29 °C 182 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 Gewichts%) zugesetzt und 60 Minuten gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf unter 0 °C gekühlt, ehe sie in vier Teile aufgeteilt wurde:

Teil a	wurde bei Raumtemperatur und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 88,0 g Gemisch mit 13,0 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
Teil b	wurde bei 50 °C und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 81,1 g Gemisch mit 13,0 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
Teil c	wurde filtriert und bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet, wobei 83,9 g Gemisch mit 10,5 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
Teil d	wurde filtriert und bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 99,4 g Gemisch mit 11,2 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen.

Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

In einem von außen temperierbaren Gefäß wurden 485 g Wasser vorgelegt und 114 g im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat eingetragen. Unter Kühlung auf mindestens 20 °C wurde CO<sub>2</sub> bis zur Sättigung eingeleitet (pH = 7,6). Nach kurzem Nachröhren wurden 116 g im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat langsam zugegeben. Zur Verbesserung der Rührfähigkeit wurden weitere 75 g Wasser zugefügt. Nach Erreichen eines pH-Wertes von etwa 10 wurden 100 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70 Gewichts%) zugesetzt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf unter 0 °C gekühlt, ehe sie in vier Teile aufgeteilt wurde:

5	Teil b	wurde bei 50 °C und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 95,8 g Gemisch mit 9,6 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
10	Teil c	wurde filtriert und bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet, wobei 109,4 g Gemisch mit 9,4 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
15	Teil d	wurde filtriert und bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 106,2 g Gemisch mit 9,2 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen.
20	Beispiel 4 (gemäß der Erfindung)	
25		60 g im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendes Natriumsilikat wurden in einem 500 ml-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer bei Raumtemperatur trocken gerührt, während in den Kolben bei 80 °C mit Wasser gesättigtes CO <sub>2</sub> eingeleitet wurde. Anschließend wurde durch 12 stündiges Erhitzen der Reaktionsmischung auf 120 °C teilweise entstandenes Natriumhydrogencarbonat in Natriumcarbonat umgewandelt. Dann wurden dem Pulver 147,9 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (39 Gewichts%) zudosiert. Nach dem Trocknen des nassen Pulvers im Vakuum wurden 69 g Gemisch mit 15,8 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> erhalten.

Beispiel 5 (gemäß der Erfindung)

35	Beispiel 5 (gemäß der Erfindung)	
40		46 g im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendes Natriumsilikat wurden in einem 1 l-Rundkolben bei 70 °C trocken umgewälzt, während in den Kolben CO <sub>2</sub> eingeleitet und 24 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (70 Gewichts%) zugetropft wurden. Es wurden 43 g eines rieselfähigen Gemisches mit 9,8 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> erhalten.
45	Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)	

45	Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)	
50		Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, daß die CO <sub>2</sub> -Einleitungsbereits bei Erreichen des pH-Wertes von 8 beendet wurde. Die Reaktionsmischung wurde in vier Teile aufgeteilt:
55	Teil a	wurde bei Raumtemperatur und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 29,5 g Gemisch mit 1,7 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
55	Teil b	wurde bei 50 °C und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 47,4 g Gemisch mit 0,1 Gewichts% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> anfielen;
	Teil c	wurde filtriert und bei Raumtemperatur

und Unterdruck getrocknet, wobei 65,1 g Gemisch mit 0,6 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen; Teil d wurde filtriert und bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 70,9 g Gemisch mit 0,6 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen.

#### Beispiel 7 (gemäß der Erfindung)

In einem von außen temperierbaren Gefäß wurden 485 g Wasser vorgelegt und unter Röhren 228 g im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat eingetragen. Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 20 °C wurden langsam 87 g feste Borsäure zugegeben, wonach sich ein pH-Wert von 11,8 einstellte. Schließlich wurden bei der gleichen Temperatur 94 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70 Gewichts%) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in zwei Teile aufgeteilt:

Teil a wurde bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet, wobei 165,2 g Gemisch mit 16,1 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen;

Teil b wurde bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 167,6 g Gemisch mit 16,5 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen.

#### Beispiel 8 (gemäß der Erfindung)

In einem von außen temperierbaren Gefäß wurden 485 g Wasser vorgelegt und unter Röhren 114 g im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat eingetragen. Nach Temperierung auf 20 °C wurden 119 g Natriumtetraborat-Dekahydrat zugegeben; anschließend wurden bei gleicher Temperatur 100 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in vier Teile aufgeteilt:

Teil a wurde bei Raumtemperatur und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 49,2 g Gemisch mit 26,5 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen;

Teil b wurde bei 50 °C und Unterdruck eingedampft und getrocknet, wobei 52,6 g Gemisch mit 23,5 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen;

Teil c wurde filtriert und bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet, wobei 53,5 g Gemisch mit 23,6 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen;

Teil d wurde filtriert und bei 50 °C und Unterdruck getrocknet, wobei 59,0 g Gemisch mit 24,6 Gewichts% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anfielen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Natriumsilikaten mit Schichtstruktur und einem molaren SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von 1,9 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise von 3,5 : 1 bis 4,5 : 1 und aus mindestens einem einen Wasch- oder Reinigungsvorgang unterstützenden weiteren Salz, dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen aus  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestehendes Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Röhren umsetzt und daß man dem Umsetzungsprodukt Wasserstoffperoxidlösung zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung unter Unterdruck eindampft und trocknet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung durch Versprühen in einen warmen Gasstrom eindampft und trocknet.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung vor dem Eindampfen filtriert.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindampfung bei Temperaturen bis zu 110 °C erfolgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Natriumsilikates im Rieselzustand erfolgt und Säure und Wasserstoffperoxid versprüht oder zerstäubt zugesetzt werden.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren Kohlendioxid, Natriumhydrogencarbonat, Borsäure, Natriumtetraborat, Alkansulfonsäuren, Alkancarbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren verwendet sind.
8. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Gemisches als Mittel zum Waschen, Reinigen, Geschirrspülen oder Bleichen.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 9657

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	EP-A-0 164 514 (HOECHST AG) * Seite 10, Zeile 35 - Seite 11, Zeile 4 *	1	C01B33/32
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
			C01B C02F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>BERLIN</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>25 OKTOBER 1993</b>	Prüfer <b>CLEMENT J-P.</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			