

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **150682 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **2366/78**

(51) Int.Cl.⁴: **C 01 B 33/28**

(22) Indleveringsdag: **29 maj 1978**

C 11 D 3/12

(41) Alm. tilgængelig: **19 dec 1978**

(44) Fremlagt: **25 maj 1987**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **18 jun 1977 DE 2727475**

(71) Ansøger: ***HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstrasse 67, 4000 Duesseldorf-**

Holthausen, DE, *DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt, DE.

(72) Opfinder: **Heinz Gerd *Smolka; DE, Klaus *Schumann; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af tensidholdige,
kationbyttende alumosilikater**

En fremgangsmåde til fremstilling af alumosilikater, som indeholder over for hårdt vand stabile tensider i bundet form, kendes fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 24 39 572. De fremstillede produkter fås ved omsætning af vandopløselige silikater med vandopløselige alumina-
5 ter i nærværelse af vand og tensider ved udfældning, fortrinsvis blandes en vandig aluminatopløsning med en vandig silikatopløsning, hvorved tensiderne befinder sig i silikatopløsningen.

Ved disse fremstillede produkter drejer det sig om findelte røntgen-amorfe tensider i bundet form samt alumosilikater indeholdende bundet vand, og som beregnet på tensidet og i vandfri form har sammensætningen $0,7-1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8-6 \text{ SiO}_2$, hvorhos Me_2O fortrinsvis betegner et alkalioxid specielt Na_2O . Forbindelserne har en udpræget calcium-bindingsevne på 50-200 mg CaO/g og en særlig god suspensionsstabilitet i vand. De tørrede produkters vandindhold ligger i almindelighed i intervallet fra 3 til 8 mol (8 - 45 vægt%).

- 10 Ifølge fremgangsmåden fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 24 39 572 fremstilles de foretrukne alkalialumosilikater af for størstedelen tekniske alkalialuminater og alkalisilikater, som har et bestemt fastlagt forhold af $\text{Me}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ og $\text{Me}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Afmåler man nu under anvendelse af de ovenfor anførte aluminat- og silikatopløsninger aluminat- og silikatmængderne svarende til $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -forholdet i det ønskede produkt således, at der i moderluden for produkterne ikke findes overskud af aluminat og silikat, så kan den i bundfaldet indeholdte alkalimængde ikke længere vælges frit. Dette betyder imidlertid, at de udfældede bundfald i de fleste tilfælde indeholdere mere alkali end svarende til sammensætningen af de ønskede produkter. En stor del af det for meget tilsatte alkali fjernes ganske vist med moderluden ved separering af fældningsproduktet, resten indesluttet dog af fældningsproduktet og fører til en forhøjelse af alkaliteten i de enkelte partiklers indre. Dette således indesluttet alkali benævnes i det følgende "overskydende alkali".

- Medens overskydende alkali i mange tilfælde kan være en fordel, f.eks. som alkalireserver ved anvendelse af alumosilikater i vaskeflotter, f.eks. anvendelsen af alumosilikater med overskydende alkali i midler, som skal have en lav pH-værdi, til vanskeligheder ved pH-værdiindstillingen, da der på grund af den forhalede frigivelse af det indesluttet overskydende alkali først bliver opnået en konstant pH-værdi efter dages eller ugers forløb. En langt større ulempe ved det overskydende alkali er dets indvirkning på de i produkterne indeholdte tensider frem for alt ved forhøjet temperatur eller ved længere tids lagring. De alkalifølsomme kationiske tensider bliver specielt ramt deraf, således at de fremstillede produkter med tiden gulnes og lugter ubehageligt.

- 40 For at undgå denne og andre ulemper må man fjerne det overskydende alkali ved udvaskning eller neutralisation, hvortil der kræves store vandmængder og lange vasketider. Desuden var der fare for, at de med-

indesluttede tensider også ville blive fjernet, hvorved produkterne ville miste deres særlige egenskaber.

Det har nu vist sig, at disse ulemper kan fjernes, når man ved fremstillingen af alumosilikaterne sørger for, at de molære tilsætninger af de forskellige opløsninger af udgangsstofferne med hensyn til deres alkalinitet bliver afstemt således over for hinanden, at der i reaktionsproduktet ikke findes overskydende alkali.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af alumosilikater af sammensætningen a mol Me_2O . 1 mol Al_2O_3 . b mol SiO_2 er kendetegnet ved, at man af den til fældningsreaktionen med alkalisilikatopløsningen forudsete mængde alkalialuminatopløsning erstatter så meget ved opløsningen af et surt aluminiumsalt fra gruppen aluminiumsulfat, aluminiumnitrat, aluminiumchlorid og iblander som separat opløsning, at den udover a mol Me_2O tilstedeværende alkalimængde i det udfældede bundfald med aluminiumsaltets syrerest overføres i et neutralt salt til fjernelse med moderluden, hvorhos de over for hårdt vand stabile tensider fra gruppen af anioniske, ikke-ionogene, kationiske og zwitterioniske tensider er til stede ved dannelsen af det kationbytende amorfte alkaliaminosilikat, idet man for at få fældningsproduktet med a mol Me_2O og b mol SiO_2 pr. 1 mol Al_2O_3 og under anvendelse af en alkalisilikatopløsning med c mol Me_2O pr. b mol SiO_2 og en alkali=aluminatopløsning med d mol Me_2O pr. 1 mol Al_2O_3 indsætter x mol Al^{3+} -ioner i vandig opløsning og formindsker den forudsete mængde alkali=aluminat med $\frac{x}{2}$ mo og værdien af x fremgår af ligningen

$$x = \frac{2(c + d - a)}{3 + d}$$

30

De resulterende alumosilikatsuspensioner kan om ønsket koncentreres ved fjernelse af en del af moderluden. Til mange anvendelsesformål er det fordelagtigt at erstatte moderluden med vand. Endelig kan alumosilikaterne også helt eller delvis befries for moderluden og ved tørring ved temperaturer fra 20 - 150°C eventuelt i vakuum overføres i et tørt pulver. De således tørrede fældningsprodukter indeholder endnu bundet vand, som først fuldstændig kan fjernes ved en times opvarmning til 800°C , hvorhos dog også de organiske bestanddele påvirkes. De inden for eksemplernes rammer anførte værdier for calciumbindingsevnen er baseret på det således afvandede hypotetiske aktive stof (AS).

Forholdet af aluminiumsalt til aluminat kan beregnes ad stœkiometrisk vej. Skal det fremstilledes produkt have sammensætningen $a \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. $b \text{ SiO}_2$ og tilsættes som udgangsstoffer alkalisilikatet $c \text{ Me}_2\text{O} \cdot b \text{ SiO}_2$ og alkalialuminatet $d \text{ Me}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ fås følgende ligning til beregning af mængden af surt aluminiumsalt:

$$c \text{ Me}_2\text{O} \cdot b \text{ SiO}_2 + (1 - \frac{x}{2}) \cdot d \cdot \text{Me}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + x (\text{Al}^{3+} \cdot 3 \text{X}^-) \\ = a \text{ Me}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{ SiO}_2 + \frac{3}{2} x \text{ Me}_2\text{O} (\rightarrow 3 \text{MeX}).$$

10 Af denne ligning fås for alkalibalancen følgende relation:

$$c + (1 - \frac{x}{2}) \cdot d = a + \frac{3}{2} x,$$

15 som opløst efter x giver den ovenfor anførte ligning til beregningen af x .

Anvendes der som foretrukket surt aluminiumsalt f.eks. aluminiumsulfat, skal der altså ved reaktionen indsættes $\frac{x}{2}$ mol aluminiumsulfat.

20 Beregningen belyses i følgende taleksempel for et natriumalumosilikat uden overskydende alkali af sammensætningen $0,7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8 \text{ SiO}_2$ ($a = 0,7$; $b = 0,8$), hvorhos halvdelen af tensidet udelades for at gøre det simpelt:

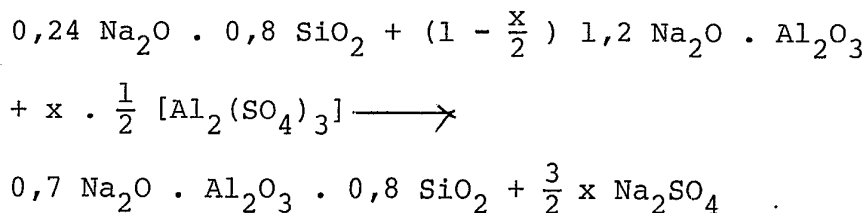
25 Til fremstillingen anvendte udgangsstoffer:

1. Natriumsilkat af sammensætningen $0,3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ SiO}_2$, f.eks. som 35%ig vandig opløsning, heraf indsat med $b = 0,8$, $0,24 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,8 \text{ SiO}_2$ ($c = 0,24$).

30 2. Natriumaluminat af sammensætningen $1,2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, f.eks. som 27%ig vandig opløsning ($d = 1,2$).

35 3. Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$, f.eks. som 28%ig vandig opløsning.

Reaktionsopløsningen til et udfældet bundfald til fremstillingen af 1 mol natriumalumosilikat af den ovennævnte sammensætning lyder under hensyntagen til udgangsstoffernes sammensætning derpå som følger:



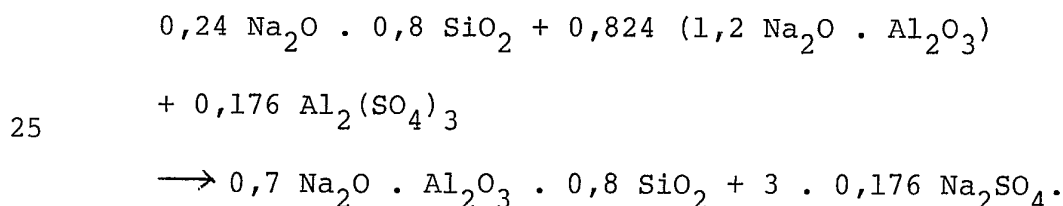
5 hvorhos $0,24 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,8 \text{ SiO}_2$ er mængden af natriumsilikat af ovennævnte sammensætning, som tilvejebringer den til 1 mol natriumalumosilikat af den ønskede sammensætning nødvendige mængde SiO_2 (0,8 mol), og hvorhos x betegner antal mol aluminiumioner ($= \frac{x}{2}$ mol aluminiumsulfat, som er nødvendige til omsætningen af det for meget tilstedeværende Na_2O til natriumsulfat.

Til Na_2O -balancen i disse sammensætninger findes følgende ligning:

$$\begin{array}{rcl}
 10 \quad 0,24 \text{ mol} + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 1,2 \text{ mol} & \longrightarrow & 0,7 \text{ mol} + \frac{3}{2} x \text{ mol} \\
 0,24 + 1,2 - 0,6 x & = & 0,7 + 1,5 x \\
 2,1 x & = & 0,74 \\
 x & = & 0,352
 \end{array}$$

15 Til fuldstændig omsætning af det for meget tilstedeværende Na_2O , dvs. den mængde Na_2O , som går ud over a mol Na_2O , til natriumsulfat kræves altså $\frac{x}{2} = 0,176$ mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, hvorved den nødvendige mængde natriumaluminat i den angivne sammensætning formindskes til 0,824 mol.

20 Deraf fås den følgende reaktionsligning for et bundfald til fremstilling af 1 mol natriumalumosilikat af den ønskede sammensætning



Ifølge en speciel udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen blandes tensidet i vandig opløsning som særskilt opløsning sammen med silikat-, aluminat- og aluminiumsaltopløsningerne. Ifølge en anden fremgangsmådevariant findes silikatopløsningen indeholdende opløst tensid og først derpå iblandes aluminatopløsningen og derefter opløsningen af det sure aluminiumsalt. Der fås tilsvarende resultater, når man i de foreliggende tensidholdige silikatopløsninger samtidigt 35 iblander aluminat- og aluminiumsaltopløsningerne. Ifølge en yderligere foretrukket udførelsesform for fremgangsmåden blandes først silikat-,

aluminat- og aluminiumsaltopløsningerne med hinanden, hvorved man fortrinsvis præsenterer silikatoopløsningen. Derpå rører man den vandige opløsning af tensidet i det i gelform tilstedeværende udfældede bundfald og overfører denne reaktionsblanding ved yderligere omrøring i det amorf fældningsprodukt med kationbytteregenskaber. Denne fremgangsmådevariant muliggør, at lade den først dannede gel strømme ud af blandingsapparatet og derpå umiddelbart tilsætte tensidet i en anden beholder. På denne måde undgås forureningen af reaktionsbeholderen med tensidet således, at det er muligt uden nogen forudgående rensning at fremstille produkter med et indhold af forskellige tensidtyper. En yderligere fordel ved denne variant er, at tensiderne i kortere tid er i kontakt med de kraftigt alkaliske udgangsstoffer, hvorved specielt de påvirkelige kationtensider skånes. Det færdige fældningsprodukt kan eventuelt skilles fra moderluden og således befries fra det ved omsætningen dannede neutrale salt.

Som surt aluminiumsalt anvendes fortrinsvis aluminiumsulfat. Aluminiumnitrat og aluminiumchlorid er mindre velegnet.

Me_2O i alumosilikatformlen er specielt Na_2O . Kaliumforbindelserne kan imidlertid være foretrukket i specielle tilfælde. Om ønsket kan alkalkationer i alumosilikaterne ved behandling med organiske baser fra gruppen af primære, sekundære og tertiære aminer eller alkylolaminer med højst 2 carbonatomer pr. alkylgruppe eller højst 3 carbonatomer pr. alkylolgruppe byttes med disse basers kationer. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen garanteres den glatte dannelsen af amorf fældningsprodukter af den ønskede sammensætning samt overføringen af alkalioverskuddet i et neutralt salt. En særskilt efterfølgende neutralisation, som erfaringsmæssigt hyppigt fører til en stabilitetsforringelse af den ved fældningsreaktionen dannede suspension ved dannelsen af agglomerater, er ikke nødvendig. De fremstillede produkter er amorf produkter. En uhomogen dannelsen af amorf og krystallinske alumosilikater ved siden af hinanden, som let kan optræde ved de kendte fremgangsmåder, ses ikke ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Reaktionsprodukterne får ved fremstillingen ifølge opfindelsen som i deres moderlud suspenderede partikler en meget ringe partikelstørrelse. Denne ligger praktisk taget fuldstændig over 30μ med et maksimum af partikelstørrelsesfordelingskurven i intervallet fra $0,5$ til 8μ .

Også at anvende sure aluminiumsalte til fremstillingen af aluminiumsilikater har ganske vist været kendt længe. Man har hidtil altid arbejdet med et alkalioverskud, hvorhos der delvis også er blevet opnået

andre produkter, nemlig krystallinske alumosilikater af Faujasit-typen.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes derimod alkali i reaktionsblandingen i den støkiometrisk nødvendige mængde, og derved undgås
5 alkalioverskud i de røntgenamorfe slutprodukter.

Produkternes calciumbindingsevne bestemmes efter følgende metode:

1 g af det på ovenfor beskrevne måde tørrede produkt, der skal afprøves
10 (beregnet på AS) omrøres i 15 minutter i 1 liter af en til pH-værdi 10 indstillet opløsning af $0,7865 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ /liter vand ($= 30^\circ\text{dH}$) ved 50°C . Efter affiltrering af alumosilikatet bestemmes filtratets resthårdhed H. Derefter beregnes calciumbindingsevnen i mg CaO/g AS ifølge formelen: $(30 - H) \cdot 10$.

15 Koncentrationen af de ved fremstillingen dannede suspensioner ligger fortrinsvis i intervallet fra 2 - 50, specielt 5 - 35 vægt% tensidholdigt alumosilikat. Disse koncentrationsangivelser er baseret på det i 3 timer ved 80°C og 100 Torr tørrede produkt, som frem for alt
20 endnu indeholder 8 - 45 vægt% bundet vand. Disse tørringsbetingelser vælges, da de fører til strømningsdygtige pulvere af tør karakter, uden at calciumbindingsevnen påvirkes.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås, at omsætningernes af
25 silikat og aluminat er højere end ved alkalirige sammensætninger, hvor en del af silikatet og aluminatet kan forblive opløst i moderluden. Særligt kiselsyrefattige og kiselsyrerige produkter med ca. 0,8 henholdsvis ca. 6,0 mol SiO_2 pr. mol Al_2O_3 har man først ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kunnet fremstille i an-
30 vendelige reaktioner.

Ved fældningen indbygges tensiderne i det dannede røntgenamorfe alumosilikat og afgives herfra alt efter tensidets karakter mere eller mindre langsomt, når man bringer disse alumosilikater i tensidfrit
35 vand. Det kan derfor ved rensningen af de fældede råprodukter være hensigtsmæssigt til udvaskning af moderluden at anvende vandige tensidopløsninger af det indbyggede tensid. Over for hårdt vand stabile tensider i overensstemmelse med opfindelsen er de anioniske, kationiske og zwitterioniske tensider, således som disse er beskrevet udførligt
40 i det nævnte tyske offentliggørelsesskrift nr. 29 39 572. Inden for den foreliggende opfindelses rammer bliver der, som kendt teknik, udtrykkeligt henvist til denne beskrivelse.

Foruden de i det tyske offentliggørelsesskrift nr. 24 39 572 nærmere beskrevne over for hårdt vand stabile anioniske, kationiske og zwitter-ioniske tensider kan der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen også anvendes ikke-ionogene tensider.

5

Som ikke-ionogene tensider kan anvendes additionsprodukter af 1 - 40, fortrinsvis 2 - 20 mol ethylenoxid til 1 mol af en alifatisk forbindelse med i det væsentlige 10 - 20 carbonatomer fra gruppen af alkoholer, alkylphenoler, carboxylsyrer, fedtaminer, carboxylsyreamider eller
10 alkansulfonamider. Særligt vigtige er additionsprodukterne af 8 - 20 mol ethylenoxid til primære alkoholer som f.eks. til kokos- eller talg-fedtalkoholer, til oleylalkohol, til oxoalkoholer eller til sekundære alkoholer med 8 - 18, fortrinsvis 12 - 18 carbonatomer, samt til mono- og dialkylphenoler med 6 - 14 carbonatomer i alkylgrupperne. Foruden
15 disse vandopløselige ikke-ionogene forbindelser er imidlertid også ikke eller ikke fuldstændigt vandopløselige polyglycolethere med 2 - 7 ethylenglycoletherrester i molekylet af interesse, specielt når de anvendes sammen med vandopløselige ikke-ionogene eller anioniske tensider.

20

Som ikke-ionogene tensider er desuden de vandopløselige 20 - 250 ethylenglycolethergruppe og 10 - 100 propylenglycolethergruppeholdige additionsprodukter af ethylenoxid til polypropylenglycol, alkylendiamin-polypropylenglycol og til alkylpolypropylenglycoler med 1 - 10 carbon-
25 atomer i alkylkæden anvendelig, hvori polypropylenglycolkæden fungerer som hydrofob rest. Også ikke-ionogene tensider af typen aminoxider eller sulfoxider kan anvendes, f.eks. forbindelserne n-kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid.

30

Tensiderne kan være bundet til aluminosilikatpartiklernes overflade, men de kan også være indlejret i aluminosilikaterne. I de fleste tilfælde er de både adsorberet overfladisk og indlejret i aluminosilikaterne.

35 Det har vist sig, at tensider med omfangsrigt ubyggede hydrofobe rester (f.eks. sådanne med forgrenede kæder eller ringsystemer) er mere fast forankret i aluminosilikaterne end sådanne med ligekædede alifatiske rester. Dette kan man se af, at de sidstnævnte tensider ved suspension i vand lettere opløses af aluminosilikaterne end de
40 førstnævnte.

På grund af deres egenskab at afgive tensider i vandige systemer egner

sig de med anioniske, ikke-ioniske eller zwitterioniske tensider bebyrdede typer som tilsætningsstoffer til vaske- og renseflotter. De med kationiske tensider bebyrdede alumosilikater udmærker sig i vandig suspension ved en bemærkelsesværdi adsorptionsevne for opløste farvestoffer henholdsvis for dispergerede pigmenter og kan derfor anvendes om adsorptionsmiddel for sådanne stoffer.

Eksempler

- 0 I de følgende eksempler beskrives fremgangsmåden ifølge opfindelsen under anvendelse af forskellige tensidtyper, og til sammenligning beskrives fremgangsmåden ifølge den kendte teknik til fremstillingen af bundne kationtensidholdige natriumalumosilikater.

5 Eksempel 1

- I en beholder, der kan rumme 1,5 liter findes 80 g af en 85%ig opløsning af hexadecyltrimethylammoniumchlorid og 140 g af en 35%ig natrium= silikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1 : 3,4$) opløst i 550 ml afioniseret vand. Ved
0 blanding med en intensivomrører tilsættes 46 g natriumaluminat (38% Na_2O , 52% Al_2O_3) opløst i 150 ml vand og umiddelbart derpå 39 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ opløst i 100 g vand.

- Efter 3 timers fortsat omrøring udtages en prøve af den dannede suspen= sion til isolering og afprøvning af alumosilikatet og moderluden suges
5 fra det udfældede produkt.

- Efter vaskning 4 gange hver gang med 50 ml afioniseret vand tørres filterresten i 3 timer ved 100 Torr og 80°C og analyseres. Alle ana= lyse= data refererer til de således tørrede produkter.
0

Sammensætning af det
udfældede produkt:

- | | |
|---|---|
| 0 | 0,6 Na_2O . 1 Al_2O_3 . |
| | 2,0 SiO_2 . 4,8 H_2O |
| 5 | 17,0% hexadecyltrimethyl= ammoniumchlorid |

Calciumbindingsevne
(mg CaO/g AS):

130

0 Eksempel 2

Under samme betingelser som beskrevet i eksempel 1 blev der til sammen=

ligning fremstillet et produkt uden tilsætning af et surt aluminiumsalt. I stedet for 46 g natriumaluminat anvendes 55 g natriumaluminat af samme sammensætning.

5 Sammensætning af det udfældede produkt:

0,9 Na_2O . 1 Al_2O_3
2,4 SiO_2 . 4,4 H_2O
17,0% hexadecyltri-
methyllummoniumchlorid

10 Calciumbindingsevne
(mg CaO/g AS):

120

I de følgende tabeller er anført resultaterne af lagringsbestandighedsafprøvningen for det ifølge eksempel 1 fremstillede produkt 1 ifølge opfindelsen i sammenligning med det kendte produkt 2 fremstillet ifølge eksempel 2, som indeholder overskydende alkali.

Lagringsbestandighed ved 25°C og 65% relativ fugtighed.

	Lagringstid (dage)						
	2	4	7	14	21	28	35
<u>Produkt 1</u>							
Udseende	← hvidt →						
Lugt	← lugtfri →						
<u>Produkt 2</u>							
Udseende	hvidt	lyse-gult	gult	→			
Lugt	uden	svag	kraftig	→			

Eksempel 3

Som beskrevet i eksempel 1 blev 80 g af en 25%ig opløsning af hexadecyltrimethyllummoniumchlorid og 109 g af et 35%igt natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$), opløst i 341 g afioniseret vand. I rækkefølge blev der derpå hertil sat 57 g natriumaluminat (38% Na_2O , 53% Al_2O_3), i 200 g vand og 61,0 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ opløst i 160 g vand.

Den yderligere forarbejdning skete som angivet i eksempel 1.

Sammensætning af det
udfældede produkt:

0,7 Na₂O . 1 Al₂O₃ .
1,2 SiO₂ . 8,0 H₂O
17,8% hexadecyltri-
methyllummoniumchlorid

5 Calciumbindingsevne
(mg CaO/g AS):

135

Eksempel 4

10 Som i eksempel 1 tilvejebringes 80 g hexadecyltrimethyllummoniumchlorid,
25%ig, og 243 g 35%ig natriumsilikat (Na₂O : SiO₂ = 1 : 3,4), opløst
i 340 g vand, og under intensiv blanding behandles samtidig med 23,0 g
natriumaluminat (38% Na₂O, 52% Al₂O₃), opløst i 122 g vand, og 42,2 g
15 Al₂(SO₄)₃ . 18 H₂O, opløst i 160 g vand.

Den yderligere forarbejdning sker som angivet i eksempel 1.

Sammensætning af det
udfældede produkt:

1,5 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 5,8 SiO₂ .
14 H₂O
18,5% hexadecyltrimethyl-
ammoniumchlorid

20

Calciumbindingsevne
(mg Cao/g AS):

105

25

Eksempel 5

I en beholder, der kan rumme 1,5 liter findes 142,9 g 34%ig natrium-
silikat, (Na₂O : SiO₂ = 1 : 3,4), opløst i 507,4 g vand, og dette be-
30 handles med 48,3 g natriumaluminat (38% Na₂O, 52% Al₂O₃) opløst i
150 g vand, under gennemblanding. Derpå gennemrøres 42,4 g Al₂(SO₄)₃ .
18 H₂O, opløst i 100 g, og efter 10 minutters omrøring tilsættes 8 g
natriumdodecylbenzensulfonat. Efter yderligere 160 minutters omrøring
fraskilles en portion af den dannede suspension og videreforarbejdes
35 som beskrevet i eksempel 1.

Sammensætning af det
udfældede produkt:

1,0 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,1 SiO₂ .
4,1 H₂O
2,1% Na-dodecylbenzensulfonat

40

Calciumbindingsevne

Eksempel 6

I en beholder, der kan rumme 1,5 liter, findes 48,3 g natriumaluminat ($38\% \text{Na}_2\text{O}$, $52\% \text{Al}_2\text{O}_3$), opløst i 150 g afioniseret vand, og dette behandles under intensiv omrøring med 142,9 g 35%ig natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$), opløst i 510 g vand. Under yderligere omrøring tilsættes 42,4 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, opløst i 100 g vand. Umiddelbart efter aluminiumsulfattilsætningen tilsættes 5,0 g af et kondensationsprodukt af 1 mol talgalkohol og 5 mol ethylenoxid. Efter 3 timers fortsat omrøring sker den yderligere oparbejdning som angivet i eksempel 1.

10

Sammensætning af det
udfældede produkt:

$1,0 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3 \text{SiO}_2 \cdot$
 $7,1 \text{H}_2\text{O}$
 $3,4\% \text{ talgalkohol} + = \text{AO}$

15 Calciumbindingsevne
(mg Cao/g AS):

135

Eksempel 7

20 I en omrøringsbeholder, der kan rumme 1,5 liter findes 142,9 g 35%ig natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$), opløst i 500 g afioniseret vand, og under intensiv omrøring behandles med 43,8 g natriumaluminat ($38\% \text{Na}_2\text{O}$, $52\% \text{Al}_2\text{O}_3$), opløst i 150 g vand. Derpå tilsættes 42,4 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, opløst i 100 g vand, og straks derpå 16,6 g N-
25 kokosalkyl-N,N-dimethylammonioacetat, 30%ig.

Den yderligere forarbejdning sker som angivet i eksempel 1.

Sammensætning af det

30 udfældede produkt:

$1,0 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1 \text{SiO}_2 \cdot$
 $4,1 \text{H}_2\text{O}$
 $2,5\% \text{ N-kokosalkyl-N,N-dimethyl-}$
ammoniumacetat

Calciumbindingsevne

35 (mg Cao/g AS):

132

De ifølge eksemplerne 3-7 fremstillede produkter ifølge opfindelsen har tilsvarende egenskaber som produktet ifølge eksempel 1.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af i vand uopløselige røntgenamorfe alkalialumosilikater indeholdende bundet vand og bundne tensider, og som, beregnet på den tensid- og vandfri form, svarer til sammensætningen $a \text{ mol Me}_2\text{O} \cdot 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{ mol SiO}_2$, hvorhos a har en værdi fra 0,7 til 1,5, b har en værdi fra 0,8 til 6 og Me betegner natrium eller kalium, fortrinsvis natrium, og hvorhos disse forbindelser foruden bundet vand indeholder over for hårdt vand stabile tensider i mængder fra 0,01 til 50, fortrinsvis 0,1-35 vægt%, beregnet på det tensidholdige og dog vandfri alkalialumosilikat, eller deres vandige suspensioner, ved blanding af vandige alkalisilikat- og vandige alkalialuminatopløsninger i nærværelse af tensider, der er stabile over for hårdt vand, k e n d e t e g n e t ved, at man af den til fældningsreaktionen med alkalisilikatopløsningen forudsete mængde alkalialuminatopløsning erstatter så meget ved opløsningen af et surt aluminiumsalt fra gruppen aluminiumsulfat, aluminiumnitrat, aluminiumchlorid og iblander som separat opløsning, at den ud over $a \text{ mol Me}_2\text{O}$ tilstedeværende alkalimængde i det udfældede bundfald med aluminiumsaltets syrerest overføres i et neutralt salt til fjernelse med moderluden, idet man for at få fældningsproduktet med $a \text{ mol Me}_2\text{O}$ og $b \text{ mol SiO}_2$ pr. $\text{mol Al}_2\text{O}_3$, og under anvendelse af en alkalisilikatopløsning med $c \text{ mol Me}_2\text{O}$ pr. $b \text{ mol SiO}_2$ og en alkalialuminatopløsning med $d \text{ mol Me}_2\text{O}$ pr. $1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$, indsætter $x \text{ mol Al}^{+++}$ -ioner i vandig opløsning og formindsker den forudsete mængde alkalialuminat med $\frac{x}{2} \text{ mol}$, og værdien af x fremgår af ligningen $x = \frac{2(c + d - a)}{3 + d}$, og hvorhos de over for hårdt vand stabile tensider fra gruppen af anioniske, ikke-ionogene, kationiske og zwitterioniske tensider er tilstede ved dannelsen af det kationbyttende amorfe alkalialumosilikat.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkalialuminatopløsningen og tensidet foreligger og først alkalialuminat- og senere aluminiumsaltopløsningen iblandes.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkalialuminatopløsningen og tensidet foreligger, og alkalialuminat- og aluminiumsaltopløsningen samtidigt blandes hermed.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkalialuminatopløsningen foreligger, alkalialuminatopløsningen og aluminiumsaltopløsningen sammenblandes og så først den i en geltilstand

eksisterende fældningsmasse iblandes den vandige opløsning af tensidet.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 4, k e n d e t e g n e t ved, at der aluminiumsalt anvendes aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

5

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at der som over for hårdt vand stabile tensider anvendes anioniske tensider af sulfat-, sulfonat- eller carboxylattypen.

10

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at der som over for hårdt vand stabile tensider anvendes kationiske tensider.

15

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at der som over for hårdt vand stabile tensider anvendes ikke-ionogene tensider.

20

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at der som over for hårdt vand stabile tensider anvendes zwitterioniske tensider.

25

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1-9, k e n d e t e g n e t ved, at de resulterende alumosilikatsuspensioner helt eller delvis befries for deres moderlud.

30

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1-9, k e n d e t e g n e t ved, at de resulterende alumosilikater efter separering af moderluden vaskes med vand eventuelt med tensidholdigt vand.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 1-11, k e n d e t e g n e t ved, at de for moderlud og vaskevand befriede alumosilikater ved temperature fra $20-150^{\circ}\text{C}$, eventuelt under reduceret tryk, ved tørring overføres i pulver, der kan strømmes.

35

13. Fremgangsmåde ifølge krav 1-12, k e n d e t e g n e t ved, at de for moderlud og vaskevand befriede samt eventuelt tørrede alumosilikater suspenderes igen ved indrøring i vand.

Fremdragne publikationer:

40