



(21) Patentansøgning nr.: 0297/88

(51) Int.Cl.6

C 11 D 3/12

(22) Indleveringsdag: 22 jan 1988

(41) Alm. tilgængelig: 31 jul 1988

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 01 maj 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 jan 1987 DE 3702764

(73) Patenthaver: *Degussa Aktiengesellschaft; Weissfrauenstrasse 9; D-W-6000 Frankfurt am Main, DE

(72) Opfinder: Manfred *Diehl; DE, Claus *Dietrich; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

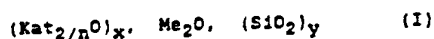
(54) Vaskemiddelbuilder

(56) Fremdragne publikationer

297-88

(57) Sammendrag:

Granulerede vaskemiddelbuilder, bestående af 50-80 vægt% af et vandopløseligt silikat egnet til binding på calcium, på form af en finfordelt syntetisk fremstillet vandopløselig krystallinsk forbindelse med indhold af bundet vand og beskrevet med den almene formel:



hvor

Kat betegner en med calcium udbyttelig kation med valensen n.

x er et tal mellem 0,7 og 1,5.

Me betegner bor eller aluminium, og

y er et tal mellem 0,8 og 6.

5 til 25 vægt% bentonit

0 til 5 vægt% natriumsulfat

0 til 5 vægt% ikke-jonisk tensid

0 til 1 vægt% alkali

0,5 til 5 vægt% carboxymethylcellulose og/eller

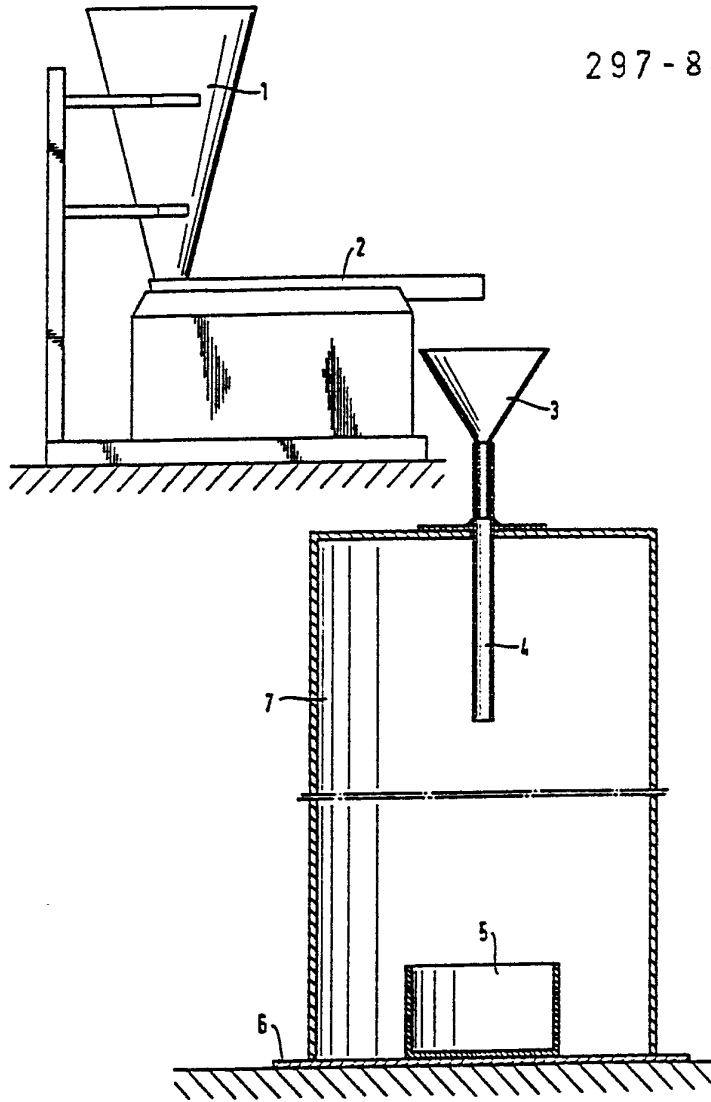
methylcellulose, og

rest vand.

Vaskemiddelbuilderen kan fremstilles ved sprøjteterrering af en vandig suspension, hvor alle komponenter er dispergeret eller opløst, og den kan anvendes til fremstilling af fosfatfri vaskemidler.

fortsættes

297 - 88

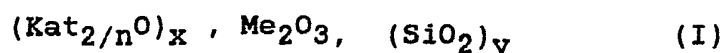


Pulverformige zeoliter af type A, der kan benyttes som erstatning for phosphater i vaskemidler, udgør på grund af deres lille partikelstørrelse et pulver med
 5 tendens til agglomerationsdannelse og dannelse af klumper. Det er svært at blande dette zeolitpulver med de øvrige vaskemiddelbestanddele til et homogent pulver. Den færdige blanding har ydermere en tendens til at skilles i sine bestanddele igen.

10 Til undgåelse af dette blandingsproblem sætter man zeolitgranulat til de allerede sprøjtetørrede vaskemiddelkomponenter. Disse zeolitgranulater fremstilles blandt andet ved sprøjtetørring af en vandig suspension af zeolitpulveret under tilsætning af yderligere vaskemiddelbestanddele. Det er kendt at sætte natriumsulfat
 15 til zeolitsuspensioner, at sprøjtetørre til opnåelse af zeolitgranulat og at tilblende de øvrige vaskemiddelbestanddele (sammenlign EP-OS 870, Kali-Chemie). Disse kendte zeolitgranulater har den ulempe, at de ikke opfylder de krav, man kan stille til dem. Det er derfor
 20 nødvendigt, at zeolitgranulatet besidder en uformindsket evne til at binde calcium, en god dispergerbarhed og en god transport- og partikelstabilitet. Endvidere er et så lille støvindhold som muligt af stor betydning.

25 Det er ydermere kendt at anvende granulerede vaskemiddelbuildere, der består af:

70-80 vægt% af et vandopløseligt silikat egnet til binding af calcium på form af en finfordelt syntetisk fremstillet vandopløselig krystallinsk forbindelse
 30 med indhold af bundet vand og beskrevet med den almene formel:



35 hvori:

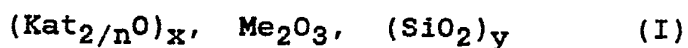
Kat betegner en med calcium udbyttelig kation med valensen n,
 x er et tal mellem 0,7 og 1,5,
 Me betegner bor eller aluminium, og
 5 y betegner et tal mellem 0,8 og 6,

4 - 5 vægt% natriumsulfat
 2 - 3 vægt% ikke-ionisk tensid,
 0 - 1 vægt% alkali
 10 0,5 - 1 vægt% carboxymethylcellulose og/eller methylcellulose
 rest vand

til anvendelse af fosphatfrie vaskemidler (DE-OS
 15 35 04 450).

Opfindelsen angår en granuleret vaskemiddelbuil-
 der, der er ejendommelig ved, at den består af:

50-80 vægt% af et vandopløseligt silikat egnet
 til binding på calcium, på form af en finfordelt synte-
 20 tisk fremstillet vandopløselig krystallinsk forbindelse
 med indhold af bundet vand og beskrevet med den almene
 formel:



25

hvori

Kat betegner en med calcium udbyttelig kation med
 valensen n,
 x er et tal mellem 0,7 og 1,5,
 30 Me betegner bor eller aluminium, og
 y er et tal mellem 0,8 og 6,

5 til 25 vægt% bentonit
 0 til 5 vægt% natriumsulfat
 35 0 til 5 vægt% ikke-ionisk tensid
 0 til 1 vægt% alkali
 0,5 til 5 vægt% carboxymethylcellulose og/eller methyl-

3

cellulose, og
rest vand.

I vaskemiddelbuilderen ifølge opfindelsen kan komponenten med formel I være krystallinsk.

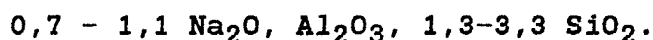
5 Man kan med fordel som komponent ifølge formel I benytte et aluminiumsilicat.

I formel I kan y være et tal mellem 1,3 og 4.

Den krystallinske komponent ifølge formen I kan i en foretrukken udførelsesform være en zeolit af
10 type A.

Aluminiumsilikaterne ifølge formel I kan være naturligt forekommende eller syntetisk fremstillede produkter, idet de syntetisk fremstillede produkter er foretrukket. Man kan f.eks. fremstille dem ved reaktion
15 mellem vandopløselige silikater og vandopløselige aluminater under tilstedeværelse af vand. Til dette formål kan man blande vandige opløsninger af udgangsmaterialerne med hinanden eller lade den ene komponent i fast tilstand reagere med den anden komponent i vandig opløsning. Man kan også tilvejebringe de ønskede silikater
20 ved blanding af begge komponenter i fast tilstand under tilstedeværelse af vand. Aluminiumsilikaterne kan også fremstilles ud fra $\text{Al}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 eller SiO_2 ved reaktion med alkalisilikat-, henholdsvis alkalialuminatopløsninger. Fremstillingen kan også foregå ifølge andre
25 kendte fremstillingsmåder. Især drejer opfindelsen sig om aluminiumsilikater, der besidder en tredimensional gitterstruktur.

Den foretrukne kapacitet for binding af calcium,
30 der omtrent udgør 100-200 mg CaO/g AS, oftest ca. 100 - 180 mg CaO/g AS, findes først og fremmest ved forbindelser af sammensætningen:



35

Denne sumformel omfatter to typer med forskellig krystalstruktur (samt deres ikke-krystallinske forsta-

dier), der også adskiller sig ved deres sumformel. Det drejer sig om:

- 1) 0,7-1,1 Na₂O, Al₂O₃, 1,3-2,4 SiO₂
 5 2) 0,7-1,1 Na₂O, Al₂O₃, 2,4-3,3 SiO₂ .

De forskellige krystalstrukturer kan iagttages i røntgenspredningsdiagrammer.

Det i vandig suspension foreliggende krystallinske aluminiumsilikat kan ved filtrering skilles fra den øvrige vandige opløsning og tørres. Alt efter tørringsbetingelserne indeholder produktet mere eller mindre bundet vand. Aluminiumsilikatet behøver dog efter fremstillingen overhovedet ikke at tørres, når det skal anvendes til vaskemiddelbuilder ifølge opfindelsen. Endvidere kan man - og dette er særlig fordelagtigt - anvende et aluminiumsilikat, der endnu er fugtigt på grund af sin fremstilling.

Partikelstørrelsen af den enkelte aluminiumsilikatpartikel kan variere og f.eks. ligge mellem 0,1 µm og 0,1 mm, Denne angivelse angår primærpartikelstørrelsen, dvs. størrelsen af de partikler, der opstår ved fældningen og eventuelt ved den påfølgende krystallisering. Man anvender med særlig fordel aluminiumsilikater, der består af i det mindste 80% partikler af en størrelse fra 10 til 0,1 µm, især 8 til 0,1 µm.

Disse aluminiumsilikater indeholder med fordel ingen primærpartikler eller sekundærpartikler, hvis diameter er større end 45 µm. Sekundærpartikler er partikler, der er opstået ved agglomeration af primærpartikler til større formationer.

Hvad angår agglomerationen af primærpartikler til større formationer har anvendelsen af aluminiumsilikat, der endnu er fugtigt på grund af sin fremstilling, vist sig særlig egnet til vaskemiddelbuilder ifølge opfindelsen, da det har vist sig, at man ved anvendelsen af dis-

se endnu fugtige produkter praktisk taget fuldstændigt undgår en dannelse af sekundærpartikler.

I en særlig foretrukket udførelsesform for opfindelsen benytter man som komponent A pulverformig zeolit
5 af type A med et veldefineret partikelspektrum.

Sådanne zeolitpulvere kan fremstilles ifølge 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 eller DE-OS 26 51 485. Partikelfordelings-
10 kurverne er vist i disse patentskrifter.

I en særlig foretrukken udførelsesform kan man anvende en pulverformig zeolit af type A med en partikelstørrelsesfordeling som beskrevet i DE-OS 26 51 485.

Bentonit er kendt som bestanddel af vaskemidler
15 (sammenlign Tenside Detergents 22 (1985) 2, side 57 - 66).

I en foretrukken form af opfindelsen benytter man en Bentonit, der er kendetegnet ved følgende parametre:

20	Produkt	fritflydende pulver, hhv. agglomerater
	Hvidhedsgrad	min.: L : 87 (Hunter)
	Vandindhold	6 - 10%, agglomerater 10-14%
	Kvældningsvolumen	>22 ml
25	(2 g i 100 ml H ₂ O)	

30

35

	Ionbytter-	
	kapacitet	≥ 70 mækv/100 g
	pH-værdi	10-11
	(2% suspension)	
5	Stampedensitet	600-700 g/l, agglomerater 900±100 g/l
	Sigterest ved en	
	maskevidde på	
	0,063mm partikel-	
	størrelse	<7%
10	Agglomerater	0,25-1,25 mm

Kemisk Analyse

	SiO ₂	72,6%
15	Al ₂ O ₃	14,6%
	MgO	2,6%
	Na ₂ O	2,7%
	Fe ₂ O ₃	1,5%
	K ₂	1,2%
20	CaO	0,8%
	Glødetab	4,6%

Som ikke-ioniske tensider kan man anvende additionsprodukter mellem 4 - 40, fortrinsvis 4 - 20 mol, ethylenoxyd og 1 mol fedtalkohol, alkylphenol, fedtsyre, fedtamin, fedtsyreamid eller alkansulfonamid. Særlig vigtig er additionsprodukterne mellem 5-16 mol ethylenoxid til kokos- eller talgfedtalkoholer til oleylalkohol eller til sekundære alkoholer med 8-18, fortrinsvis 12 - 18 C-atomer, samt til mono- eller dialkylphenoler med 6-14 C-atomer i alkyl delen. Af særlig interesse er additionsproduktet mellem 5 mol ethylenoxid og talgfedtalkohol. Foruden disse vandopløselig ikke-ioniske tensider kan man imidlertid også benytte ikke-vandopløselige, henholdsvis ikke fuldstændigt vandopløselige polyglykolethere med 1-5 ethylenglykolethergrupper i molekylet,

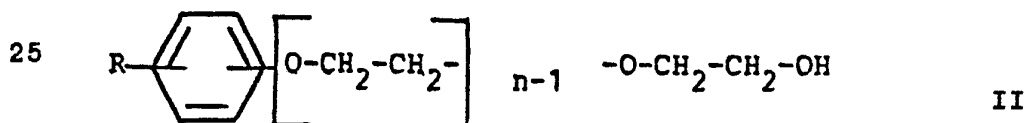
især når de benyttes sammen med vandopløselige ikke-ioniske eller anioniske tensider.

Ydermere kan man som ikke-ioniske tensider benytte vandopløselige additionsprodukter med indhold af 20 - 5 250 ethylenglycolethergrupper og 10-100 propylenglykol-ethergrupper mellem ethylenoxid og polypropylenglykol, alkylendiaminpolypropylenglykol og alkylpolypropylenglykol med 1-10 C-atomer i alkylkæden, hvori polypropylenglykolkæden har hydrofob virkning.

10 Man kan også anvende ikke-ioniske tensider af typen aminoxider eller sulfoxider.

Af særlig interesse til anvendelse som ikke-ionisk tensid er en blanding af i det mindste to forskellige fedtalkoholethoxylater på basis af isotridecyl-15 alkohol eller en alifatisk C₁₃-alkohol og ethylenoxid. Denne blanding kan med fordel bestå af fedtalkoholethoxylater med 4,5-5,0 EO og fedtalkoholethoxylater med 6-8 EO.

Ydermere kan man som ikke-ionisk tensid benytte 20 en blanding af i det mindste to forskellige alkylphenol-ethoxylater med formlen:



I denne formel kan R betegne en alifatisk gruppe 30 med 1 - 15 carbonatomer, f.eks. -CH₃, -C₂H₅, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl og nonyl, fortrinsvis med 9 C-atomer som nonyl. Gruppen R kan være substitueret i ortho, meta og/eller parastillingen. Man kan også benytte blandinger, hvori der foruden en p-substitueret arylring også er en o-substitueret benzenring 35 til stede. Man benytter blandinger med op til 90% p-substitution og 10% o-substitution.

n kan for det ene alkylphenoethoxylat i blandingen være 2-7, fortrinsvis 4-6, især 5, og for det andet alkylphenoethoxylat være 8-15, fortrinsvis 8-12, især 9 eller 10. n kan dog også ved blandinger af alkylphenolater i hvert tilfælde være 7 eller 9 eller 12.

Blandingsforholdet for alkylphenoethoxylaterne, henholdsvis isotridecylalkoholethoxylaterne er fortrinsvis i området 1:9 - 9:1, mere foretrukken 2:3 - 3:2, især 0,9:1,1 - 1,1:0,9. Disse alkylphenoethoxylater svarer i denne forbindelse til formlen, hvori R = nonyl og n er 5 henholdsvis 9.

Som alkali kan man benytte NaOH og/eller KOH. Man kan fremstille de granulerede vaskemiddelbuildere ifølge opfindelsen, idet man blander de enkelte komponenter med hinanden, tilsætter vand til en egnet konsistens til sprøjtetørring og sprøjtetørrer denne suspension ifølge kendt teknik.

Den granulerede vaskemiddelbuilder ifølge opfindelsen er transportstabil, dispergeres let og indeholder overordentlig lidt støv.

Den granulerede vaskemiddelbuilder ifølge opfindelsen kan på grund af sin kornede konsistens på enkel måde blandes med andre kornede vaskemiddelbestanddele til opnåelse af et vaskemiddel. Der foregår ingen afblanding af komponenterne.

Dette er en uventet egenskab, da zeolitpulvere og bentonit i sig selv er dårligt flydende stoffer.

Eksempler

30

Man fremstiller en zeolit-A-filterkage ifølge DE-OS 26 51 485. Den derved tilvejebragte pulverformige zeolit af type A besidder en partikelfordeling som angivet i denne reference.

35

Man udrører zeolit-A-filterkagen med et opløsningsmiddel og indstiller temperaturen til 45°C i en 50

liter beholder. Der indrøres eventuelt det ikke-ioniske tensid med 75-76 o/min og et 15' MIG-røreapparat, hvorved temperaturen af opslæmningen stiger til 50°C.

Man benytter følgende substanser som enkeltkomponenter eller i blanding som ikke-ionisk tensid:

1. Isotridecylalkoholethoxylat 5 mol EO } som blanding 1:1
2. Isotridecylalkoholethyoxylat 6,75 mol EO } i Eks. 1
3. Talgalkoholethoxylat 5 EO i Eksempel 5.

Man blander den tilvejebragte suspension med de øvrige komponenter, vist i Tabellen, hvorefter man sprøjtetørret. (Dysetørreapparat, indgangstemperatur 180°C, temperatur ved luftudgang 75°C).

Resultaterne ses i den følgende Tabel I.

T A B E L I

Eksempel	I	II	III	IV
Zeolit A	75	71	76	75
Bentonit	8	8	5	5,6
Na ₂ SO ₄	-	5	2	-
Ikke-ionisk tensid	-	-	-	2,4
Alkali	0,5	0,5	0,5	0,5
CMC	1	0,5	1	1
H ₂ O	16	15.5	16	16
Rystevægt g/l	520	510	525	530

Eksempel	10				
	I	II	III	IV	
5	Kornspektrum >1,6mm %	0	0	0	0
	>0,8	1	1	0	1
	>0,4	26	22	25	24
	>0,2	58	61	60	59
	>0,1	13	14	12	14
	<0,1	2	2	3	2
10	Støvprøve ifølge Groschopp	0,07	0,15	0,07	0,06
15	Den benyttede Bentonit har følgende karakteristika:				
	Produkt	fritflydende pulver, hhv. agglomerater			
	Hvidhedsgrad	min.: L : 87 (Hunter)			
20	Vandindhold	6 - 10%, agglomerater 10-14%			
	Kvældningsvolumen	>22 ml			
	(2 g i 100 ml H ₂ O)				
25	Ionbytterkapacitet	≥ 70 mækv/100 g			
	pH-værdi	10-11			
	(2% suspension)				
	Stampedensitet	600-700 g/l, agglomerater 900±100 g/l			
30	Sigterest ved en maskevidde på				
	0,063mm	<7%			
	Partikelatørrelse for Agglomerater	0,25-1,25 mm			

Kemisk Analyse

	SiO ₂	72,6%
	Al ₂ O ₃	14,6%
5	MgO	2,6%
	Na ₂ O	2,7%
	Fe ₂ O ₃	1,5%
	K ₂ O	1,2%
	CaO	0,8%
10	Glødetab	4,6%

Støvprøven ifølge Dr. Groschopp gennemføres på følgende måde:

Pulveret, der falder fra en rysterende og ned i
 15 en cylinder, opfanges i en beholder, der står under rystestedet, hvorimod andelen af støv falder uden for denne beholder på bunden af en cylinder og kan bestemmes ved vejning. Derved anvender man følgende udstyr:

Apparat til støvbestemmelse bestående af ryste-
 20 rende.

Fabrikant AEG, type DR 50
 220 V 50 Hz, 0,15 A.

Ydre cylinder:

25 Højde: 70 cm, diameter 40 cm
 åben foroven, lukket forneden
 Dækslet er forsynet i midten med en rund åbning
 (diameter: 3 cm) til optagelse af fyldrøret.

30 Indre cylinder:

Højde: 10 cm, diameter: 18 cm.
 lukket forneden, åben foroven.

Bundplade:

Form: Rund

35 Diameter: 48 cm.

Fylldrør:

Længde: 30 cm, diameter: 2,5 cm

Røret går 20 cm ned i den ydre cylinder.

- 5 Denne afstand holdes konstant ved hjælp af en messingskive (diameter 15 cm, tykkelse 1 mm), der er loddet på den ydre væg af fyldrøret.

Tragt:

- 10 Øvre diameter: 15 cm

Diameter af udløbet: 1,8 cm

Længde af tragtrøret: 8 cm.

- 15 Apparatet vises på tegningen. Som vist i figuren anbringer man rysteapparatet på et laboratoriebord. Opstillingen af resten af apparatet skal være således, at udløbet af rysterenden ligger lige over midten af tragten (3), så at afstanden til den øverste kant er 5,5 cm.

20

Udførelse

100 g af prøven overføres fra fyldtragten (1) til rysterenden (2).

- 25 Rystefrekvensen heraf skal være 50 Hz, og åbningsspalten skal være indstillet på en sådan måde, at prøven er løbet gennem rysterenden i løbet af et minut.

- Pulveret falder gennem en tragt (3) og et fyldrør (4) i den nedenunder stående indre cylinder i prøveapparatet (5), hvorimod støvet falder uden for denne beholder på bundpladen (6) af den ydre cylinder (7).

- 35 Når pulveret er løbet gennem rysterenden, overfører man eventuelt tilstedeværende rester af pulveret i tragten til apparatet ved forsigtigt at banke på tragten.

Ved lidt støvende produkter venter man et minut, ved støvende produkter venter man to minutter for at støvet kan sætte sig.

13

Støvet, der har sat sig på den blankpolerede bundplade, skræbes med en metalspatel over i en vejeskål og vejes.

Støvindholdet udtrykkes i procent af vægten af
5 prøven.

10

15

20

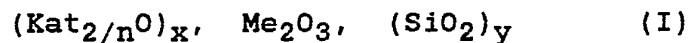
25

30

35

P A T E N T K R A V

5 1. Granuleret vaskemiddelbuilder, k e n d e -
 t e g n e t ved, at den består af 50-80 vægt% af et
 vandopløseligt silikat egnet til binding på calcium, på
 form af en finfordelt syntetisk fremstillet vandopløse-
 lig krystallinsk forbindelse med indhold af bundet vand
 10 og beskrevet med den almene formel:



hvor

15 Kat betegner en med calcium udbyttelig kation med
 valensen n,

x er et tal mellem 0,7 og 1,5,

Me betegner bor eller aluminium, og

y er et tal mellem 0,8 og 6,

20

5 til 25 vægt% bentonit

0 til 5 vægt% natriumsulfat

0 til 5 vægt% ikke-ionisk tensid

0 til 1 vægt% alkali

25 0,5 til 5 vægt% carboxymethylcellulose og/eller
 methylcellulose, og

rest vand.

2. Anvendelse af granuleret vaskemiddelbuilder
 ifølge krav 1 til fremstilling af fosfatfrie vaskemid-
 30 ler.

35

