

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 853339 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **853339**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.08.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.08.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.08.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **13.08.1984** **PCT/EP1984/000247**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

22.08.1983 DE P3330220.0 25.06.1984 DE P3423351.2

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf 13, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Wilms, Elmar, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Herold, Karl-Dieter, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Saltz, Rainer, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Stabiloituja vesipitoisia zeoliitti-suspensioita.

Stabiliserade vattenhaltiga zeolit-suspensioner.

Stabiloituja vesipitoisia zeoliitti-suspensioita

5 Keksintö koskee synteettisesti valmistetun A-tyypin zeoliitin stabiloitua vesisuspensiota, menetelmää tämän suspension valmistamiseksi tehdasmittakaavassa ja suspension käyttöä fosfaattiköyhien ja fosfaattivapaiden jauhemaisten pesu- ja puhdistusaineiden valmistukseen.

10 Synteettisen A-tyypin zeoliitin, varsinkin zeoliitti NaA:n käyttö pesuaineen apuaineena ja siten vaihtoehtoisena aineena natriumtripolyfosfaatin sijasta pesu- ja puhdistusaineissa on viime vuosina tullut yhä tärkeämmäksi. Markkinoille on siten ilmestynyt jo lukuisia zeoliittipitoisia pesuaineita, joiden aineyhdistelmä sisältää vain vähän tai ei lainkaan fosfaattia. Zeoliitti A:n käyttö uuden-

15 laisena, veteen liukenemattomana pesuainekomponenttina suuressa mittakaavassa on kuitenkin johtanut myös pesuaineteknologian uuskehitykseen; tällöin on erityisesti huomattava zeoliitin muodostaminen verastointikestäviksi, hyvin arvoksi suspensioiksi, joiden zeoliitti-pitoisuus on korkea.

20 (Zeoliittipitoisten pesuaineiden valmistusta varsinkin käyttäen stabiloituja zeoliitti-suspensioita, katso: O.Koch, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106 (1980) sivut 321-324).

 Sellaisten zeoliitti-suspensioiden stabilointi, jotka varastoinnin ja kuljetuksen jälkeen ovat vielä juokse-

25 via, ja joita voidaan sekoittaa ja pumpata putkien kautta sekä tällaisten suspensioiden käyttö jauhemaisten pesuaineiden valmistuksessa tunnetaan DE-hakemusjulkaisusta 25 27 388. Stabilointiaineina ehdotetaan käytettäväksi kuuden erilaisen orgaanisen ja epäorgaanisen yhdistelu-

30 kan yhdisteitä; niihin kuuluu myös tiettyjä niukkaliukoisia ei-ionisia tensidejä. DE-hakemusjulkaisussa 27 02 979 suositellaan vesipitoisten zeoliittisuspensioiden stabilointiaineina käytettäväksi tiettyjä amiinien tai glykoolien ja alkyleenioksidien liitännäistuotteita. DE-hakemus-

35 julkaisun 26 15 698 mukaan käytetään DE-hakemusjulkaisun

25 27 388 mukaisia stabilointiaineita yhdessä stabilointi-
 apuaineiden kanssa, jotka eivät ole tensidejä vaan kuulu-
 vat ryhmään orgaanisia ja epäorgaanisia vesiliukoisia suo-
 loja, joiden molekyylipaino on alle 1000, niitä ovat esim.
 5 natriumsulfaatti, natriumsitraatti, natriumtripolyfosfaat-
 ti, natriumkarbonaatti jne.; tällä tavalla saadaan parempi
 joustavuus suspensioiden viskositeettin sopeuttamiseen
 varastointi- ja käsittelyolosuhteisiin.

Pesuaineteollisuuden mielenkiinnon lisääntyessä zeo-
 10 liitin käyttöön pesuaineapuaaineena trifosfaatin sijasta on
 tehty lukuisia muita stabiloitujen, vesipitoisten zeoliitti-
 ti-suspensioiden valmistusta ja koostumusta koskevia ehdo-
 tuksia. Niinpä DE-hakemusjulkaisuisissa 28 54 484, 30 16 433
 ja 30 26 511 esitetään vesipitoisten zeoliittisuspensioi-
 15 den stabilointiaineina käytettäväksi erittäin korkean mole-
 kyyllipainon omaavia polymeerisia yhdisteitä tyyppiä akryy-
 liamidi/akryylihapo-kopolymeerit tai vastaavasti etyyli-
 akrylaatti/metakryylihappokopolymeerit. Tyyppiä rasva-al-
 koholietoksyylaattien fosforihappomono- tai diesterit ole-
 20 vat stabilointiaineet tunnetaan DE-hakemusjulkaisusta
 30 30 955. Tiettyjen orgaanisten tai epäorgaanisten vesi-
 liukoisten suolojen käyttö stabilointiaineina joko yksi-
 nään tai yhdessä ei-ionisten tensidien kanssa on lisäksi
 tunnettu joukosta julkaisuja. Esim. DE-hakemusjulkaisus-
 25 sa 30 21 295 suositellaan nitrilotriasettaatti-Na-suolaa
 käytettäväksi; toisaalta JP-hakemusjulkaisuisissa 54 064 504,
 55 127 499, 57 034 017, 57 061 615 ja 57 067 697 ehdote-
 taan käytettäväksi vesilasiliuoksia, geelimäisiä alumi-
 niumoksidaa tai piioksidaa, saippuonia, joiden ketjun-
 30 pituus on C_5-C_{22} tai pesualkaliteyppisiä natriumsuoloja,
 myös natriumhydroksidia.

Zeoliitti-suspensioiden ominaisuuksille asetetut
 vaatimukset riippuvat tosin jossain määrin sen pesu- ja
 35 puhdistusaineen lajista, jonka valmistuksessa niitä on
 tarkoitus käyttää; on kuitenkin osoittautunut, että ol-

lakseen teknisessä mittakaavassa käyttökelpoisia zeoliittisuspensioiden tulee omata seuraavat erilliset ominaisuudet: stabiilius mahdollisimman laajalla lämpötila-alueella, joka ulottuu huoneen lämpötilasta tai sen alapuolelta vähintään 70°C:seen; jos pitempiaikaisessa varastoinnissa syntyy sakkaa, se tulee voida teknisin sekoituslaittein jälleen sekoittaa suspensioon; viskositeetin tulee myös alemmalla lämpötila-alueella pysyä alhaisena, so. sekoitettavuuden ja pumpattavuuden tulee olla taattu; sekoitettaessa suspensioon stabilointiaineita nämä eivät saa mikäli mahdollista vaikuttaa suspensiota ohentavasti tai muuttaa suspension pH-arvoa; lisäksi suspensiostabilointiaineet eivät saisi häiritä lopputuotteena olevaa pesuainetta, vaan ennemminkin sopia hyvin yhteen muiden pesuainekomponenttien kanssa ja edullisesti itse osaltaan auttaa pesu- ja puhdistusvaikutukseen. Lukuisista tähän asti ehdotetuista suspensiostabilointiaineista ovat käytännössä toistaiseksi niukkaliukoiset ei-ioniset tensidit, joiden lisänä on mahdollisesti epäorgaanisia elektrolyyttejä, osoittautuneet sopivimmiksi, koska näillä stabilointiaineilla ja siten niillä stabiloiduilla zeoliitti-suspensioilla on vaaditut ominaisuudet huomattavassa määrin. Jotta kuitenkin vesipitoisten zeoliitti-suspensioiden taloudellinen edullisuus zeoliitti-jauheisiin nähden pesu- ja puhdistusaineiden valmistuksessa tulisi selvennäksi, oli toivottavaa, että zeoliitti-suspensioiden reologisia ominaisuuksia voitaisiin parantaa, jotta siten taattaisiin parempi käyttöjoustavuus, esimerkiksi pidentyneen varastointikestävyyden, kuljetettavuuden ja yleisen käyttökelpoisuuden ansiosta erilaisissa teknisissä pesuaineiden valmistusprosesseissa.

Nyt on yllättäen keksitty, että stabiloitua, vesipitoista zeoliitti-suspensiota, joka koostuu teknisessä suurmittakaavassa valmistetusta zeoliitti A-tyypistä, vedestä ja stabilointiainesysteemistä, joka sisältää ei-io-

nista tensidiä suspension stabilointiaineena ja lisänä stabilointiapuainetta, voidaan ominaisuuksiltaan ominaisesti parantaa, kun stabilointiapuaine koostuu anionisesta sulfaatti-tensidistä valittuna seuraavista:

5 a) ketjunpituudeltaan C_{10} - C_{20} , edullisesti C_{12} - C_{18} suoraketjuisten tai haarautuneiden, primaaristen alkoholien rikkihappomonoesterit tai sekundaaristen, suoraketjuisten tai haarautuneiden C_{10} - C_{20} -alkoholien rikkihappomonoesterit vesiliukoisten suolojen muodossa, tai

10 b) kohdan a) mukaisten primaaristen ja sekundaaristen alkoholien sulfatoidut reaktiotuotteet etyleenioksidin kanssa tai sulfatoidut rasvahappoalkanoliamidit tai sulfatoidut rasvahappomonoglyseridit vesiliukoisten suolojen muodossa,

15 tai a):n ja b):n seokset.

Suspensiostabilointiaineesta ja stabilointiapuaineesta koostuvan stabilointiainesysteemin määrä keksinnön mukaisessa suspensiossa on edullisesti 0,5 - 5 paino-%. Erityisen edullisia määriä ovat 1-3 paino-% ja varsinkin 1,5 - 2,5 paino-% laskettuna kulloinkin stabiloidun vesipitoisen zeoliitti-suspension painosta. Näihin painoalueisiin sisältyvien ei-ionisen tensidin ja anionisen sulfaattitensidin painosuhte on 5:1 - 1:5, edullisesti 3:1 - 1:1.

Keksinnön mukainen suspensio on koko lämpötila-
25 alueella huoneen lämpötilasta 80°C:seen asti alhaisviskoosinen, ja sitä voidaan vaikeuksitta sekoittaa ja pumpata. Huoneen lämpötilassa ymmärretään tässä vuodenajasta riippuen alueella 15-25°C vaihtelevia lämpötiloja varastointi- ja käsittelytiloissa. Jopa useampipäiväisessä varastoinnissa tällä lämpötila-alueella, varsinkin korote-
30 tuissa lämpötiloissa 50-70°C, syntyy vain vähäinen pehmeä sakka, joka voidaan ilman muuta jälleen sekoittaa mukaan. Sen lisäksi, että keksinnön mukaisella suspensiolla on hyvät stabiiliusominaisuudet, sillä on myös erinomaiset
35 reologiset ominaisuudet, joille on tunnusomaista ennen

kaikkea kapea viskositeettialue ja moitteeton juoksevuus.
 Joissakin jauhemaisten pesuaineiden valmistukseen käytet-
 tävissä zeoliitti-suspensioiden teknisissä käsittelylait-
 teistoissa zeoliittisuspensiota on käytettävä lämmitettynä,
 5 so. huoneen lämpötilan ylittävässä lämpötilassa. Käyttö-
 kelpoisuuden kannalta on tällöin ratkaisevaa, että suspen-
 sio pysyy pitempiä ajanjaksoja stabiilina eikä hajoa. Keksin-
 nön mukainen ei-ionisesta tensidistä ja anionisesti sulfaat-
 ti-tensidistä koostuva stabilointiainesysteemi ei myöskään
 10 olennaisesti muuta vesipitoisen zeoliitti-suspension pH-
 arvoa, joka on pH 11-14. Teknisessä valmistuksessa esiin-
 tyvän vapaan alkalien aiheuttamat pH-arvon vaihtelut vaikut-
 tavat olennaisesti vähemmän suspension stabiiliuteen, kun
 käytetään keksinnön mukaista stabilointiainesysteemiä.

15 Lisäksi on keksitty, että näiden suspensioiden vis-
 kositeettia alhaisissa lämpötiloissa, so. alle 50°C, voi-
 daan edelleen alentaa ja siten parantaa suspensioiden tek-
 nistä käyttökelpoisuutta. Tällöin vältetään teknisenä toi-
 menpiteenä viskositeetin alentamiseksi suoritettava zeo-
 20 liitti-konsentraation alentaminen, sillä taloudellisista
 syistä pyritään saavuttamaan korkeita zeoliittipitoisuuksia
 suspensiossa.

Viskositeettia voidaan edelleen alentaa tarkoituk-
 senmukaisella pH-arvon alentamisella säätämällä suspen-
 25 sion pH-arvo alle 12, varsinkin arvoon 9-11 lisäämällä tä-
 män pH-arvon saavuttamiseksi hapanta suolaa. Hapanta suo-
 laa lisätään yleensä 0,2 - 3 paino-% valmiin suspension
 painosta, joka suola sitten on suspensiossa neutraalisuo-
 lana.

30 Keksinnön mukaisella stabilointiainesysteemillä ei
 ole negatiivista vaikutusta zeoliitin kykyyn sitoa kalsiu-
 mia. Keksinnön mukainen stabilointiainesysteemi koostuu
 sinänsä tunnettujen pesuaktiivisten aineiden seoksesta;
 siten stabiloitu zeoliitti-suspensio on paitsi sopiva käy-
 35 tettäväksi useiden erilaisten pesu- ja puhdistusaineiden
 valmistuksessa, myös valmiisiin pesu- ja puhdistusainei-

siin zeoliitti-suspension mukana joutuneiden pesuaktiivisten aineiden ansiosta omiaan lisäämään valmiin tuotteen pesu- ja puhdistustehoa. Myös happamista suoloista syntyneet neutraalisuolat ovat tavallisesti pesu- ja puhdistusaineiden yleisiä aineosia.

Vesipitoiset zeoliitti-suspensiot, joihin on lisätty dispergointiaineita ryhmästä vesiliukoiset ei-ioniset tensidit ja synteettiset orgaaniset sulfonaattityypin tensidit, ovat tunnettuja US-patenttijulkaisusta 3 254 034 (Dwyer et al.). Näitä tunnettuja zeoliitti-suspensioita käytetään natrium-kationien vaihtamiseen harvinaisten maametallien kationeihin, minkä jälkeen zeoliitteja, joille on suoritettu vaihtoreaktio, jatkokäsitellään ja käytetään katalysaattoreina. Erityistä varastointikestävyyttä ei vaadita näiltä tunnetuilta suspensioilta, joita jatkuvasti liikutetaan; merkitystä sенсиin on sillä, että orgaanisina lisäyksinä tulevat kysymykseen ainoastaan helppoliukoiset yhdisteet, jotka kationinvaihdon jälkeen voidaan helposti erottaa jälleen suodattamalla. Näin ollen alan ammattimies, joka työskentelee pesuaineiksi edelleenvalmistukseen tarkoitettujen stabiloitujen zeoliitti-suspensioiden valmistuksen ja parannuksen parissa, ei voinut saada mainitusta Dwyerin et al. US-patenttijulkaisusta erilaisen ongelmanasettelun vuoksi minkäänlaista kimmoketta. Itse asiassa Dwyerin et al. julkaisun dispergointiaineet, varsinkin julkaisussa suositellut alkyylibentseenisulfonihapot ja ligniinisulfonihapot, ovat esillä olevan keksinnön kannalta osoittautuneet sopimattomiksi. Myöskään muilla synteettisillä sulfonaattitensideillä, joita yleensä käytetään pesuaineissa, kuten esim. dodekyylibentseenisulfonihapolla, ei ole stabilointivaikutusta parantavaa vaikutusta niukkaliukoisilla, ei-ionisilla tensideillä stabiloituihin zeoliitti-suspensioihin. Teknisesti läheiseltä nestemäisten kuurausaineiden alueelta, jossa on tehty lu-

5 kuisia ehdotuksia hienojakoisten hionta-ainesuspensioiden
 homogenoimiseksi ja stabiloimiseksi ei alan ammattimies
 myöskään voinut saada zeoliitti-suspensioiden stabiloin-
 tiin käyttökelpoisia tietoja. Pikemminkin on osoittautu-
 10 nut, etteivät vesipitoisten pigmenttisuspensioiden stabi-
 loinnissa ratkaistavat ongelmat ole luonteeltaan yleisiä,
 vaan että ne esiintyvät eri pigmenttiyhdisteiden suhteen
 erityisinä ongelmina. Erityisten pigmenttisuspensioiden
 stabiloinnissa, esim. titaanidioksidin tai kvartsijauheen
 15 stabiloinnissa saatuja tuloksia ei siten voida käyttää
 zeoliittisuspensioiden ongelman ratkaisuun. Esillä ole-
 van keksinnön mukaisissa stabiloiduissa zeoliitti-suspen-
 sioissa edellä määriteltä ei-ionista tensidiä on yleensä
 määrinä 0,2 - 3 paino-% ja edellä olevan määritelmän
 20 mukaista kohdan a) ja/tai b) mukaista stabilointiapuai-
 netta määrinä 0,2 - 3 paino-%, jolloin ei-ionisen tensi-
 din ja stabilointiapuaineen yhteismäärä on 0,5 - 5 pai-
 no-% stabiloidun zeoliitti-suspension painosta. Yleensä
 ei kuitenkaan ole tarpeen parantuneiden viskositeetti-
 ja varastointiominaisuuksien saavuttamiseksi lisätä mai-
 nittua suurinta määrää; päinvastoin useimpiin jatkokä-
 sittelytarpeisiin riittää kokonaismäärä 2,5 paino-%.

25 Sellaisen vesipitoisen zeoliitti-suspension pH-
 arvo, joka ei sisällä stabilointiainetta tai joka sisäl-
 30 tää pH-arvoon vaikuttamatonta stabilointiainetta, on
 pH 11 - pH 14, so. siinä on ylimäärin alkalia. Edelleen-
 käsittelyssä pesu- ja puhdistusaineiksi tämä alkaliyli-
 määrä on usein tervetullut, koska se siirtyy pesuainelop-
 putuotteeseen alkalivaroina. Jos lisätyn happamen suolan
 vaikutuksesta pH-arvo laskee, niin syntyy neutraaleja
 suoloja, jotka valittaessa happamet suolat sopivasti ovat
 myös tyyppillisiä pesu- ja puhdistusaineiden aineosia, kos-
 ka niillä saadaan valmiiseen tuotteeseen edullisia ominai-
 suuksia.

Vastavalmistettujen alkalisten zeoliitti-suspensioiden osittainen neutralointi on toimenpiteenä tietyn tar-
koituksen saavuttamiseksi tunnettu. Niinpä DE-hakemusjul-
kaisussa 25 14 399 on ehdotettu teknisessä mittakaavassa
5 valmistetun zeoliitti-suspension pH-arvon alentamiseksi
arvoon 8,5 - 11 hapon lisäämistä ennen suspension kuivaa-
mista zeoliitti-jauheeksi, jotta siten vältettäisiin zeo-
liitti-osasten liiallinen agglomeroituminen ja ylikarkei-
den rakeiden (grit) muodostuminen kuivatuksessa. DE-hake-
10 musjulkaisussa 27 04 310 kuvataan zeoliitti NaA:n valmis-
tusmenetelmä, jossa ennen tila/aika-saannon korottamista
työskennellään käyttäen korotettua alkalipitoisuutta, ja
jossa kiteytysvaiheen jälkeen alkaliylimäärä jälleen pois-
tetaan pesemällä vedellä tai lisäämällä vapaata happoa.
15 Lopuksi DE-hakemusjulkaisussa 26 52 409 suositellaan hapon
tai happamen suolan lisäämistä vastavalmistettuun zeoliit-
ti-suspensioon sellaisena määränä, että pH-arvo laskee kor-
keintaan 9,0:ksi. Tämä toimenpide parantaa zeoliitin pusku-
rikapasiteettia. Mainituissa kirjallisuuskohdissa selvite-
20 tään myös, että sekoitettaessa mukaan happoa on erityises-
ti huolehdittava, ettei muodostu paikallisesti hapon yli-
konsentraatiota, jonka vaikutuksesta happoherkkä zeoliit-
tirakenne hajoaa.

Happamen suolan lisäämisen jälkeen stabiloituun
25 zeoliitti-suspensioon happamesta suolasta syntynyt neut-
raalisuola on liuenneena suspensiossa. DE-hakemusjulkai-
sussa 26 15 698 on tosin kuvattu ei-tensidisen, orgaanin-
sen tai epäorgaanisen alhaismolekyyllipainoisen suolan li-
sääminen stabilointiapaineena stabiloituun zeoliitti-sus-
30 pensioon, myös EP-hakemusjulkaisusta 870 tunnetaan zeo-
liitti-suspensioiden reologisten ominaisuuksien paranta-
minen lisäämällä neutraalia natriumsulfaattia, kuitenkin
tämä tekniikan taso ei yksittäisinä julkaisuina eikä yh-
dessä tarkasteltuna tule lähelle sitä, että ei-ionises-
35 ta ja sulfaattitensidistä koostuvalla stabilointisysteemi-
millä jo stabiloituun zeoliitti-suspensioon lisäksi lisä-

tään hapanta suolaa tarkoituksella säätää pH-arvo ja siten saavuttaa tavoitteena oleva ahdas alhaisen viskositeetin alue, joka ei ole erityisen lämpötilaherkkä.

5 Stabilointiainesysteemin kohdan a) mukaisina anionisina sulfaattitensidiaineosina käytetään edullisesti primaarisen C_{12} - C_{18} -alkanolin rikkihappomonoesteriä vesiliukoisen suolan muodossa ja kohdan b) mukaisina sulfaattitensidiaineosina edullisesti etyleenioksidin ja primaarisen C_{12} - C_{18} -alkanolin reaktiotuotteen rikkihappomonoesteriä samoin vesiliukoisen suolan muodossa. Kohdan b) 10 mukaisen sulfaattitensidin etoksylointiaste on yleensä keskimäärin 1-15 moolia etyleenioksidia alkanolimoolia kohti, edullisesti 1-4 moolia etyleenioksidia. Kohtien a) ja b) mukaisten sulfaattitensidien valmistukseen käytetään erityisen edullisesti luonnonrasvoista valmistettavia C_{12} - C_{18} -rasva-alkoholeja. Näiden johdannaisten etuina ovat erityisen hyvät stabilointiominaisuudet yhdistyneenä 15 moitteettomaan biologiseen hajoamiseen ja hyvään saataavuuteen uusiutuvista luonnon raaka-aineista.

20 Keksinnön mukaisesti käytettävien sulfaattitensidien tyypillisiä edustajia ovat esimerkiksi talialkoholisulfaatti (TAS) (jolloin "talialkoholi" tarkoittaa hydrattua talirasva-alkoholiseosta, jonka ketjunpituusalue on C_{14} - C_{18}); lauryylialkoholisulfaatti; kookosalkoholisulfaatti (KOAS) (jolloin "kookosalkoholi" tarkoittaa luon- 25 nollisen kookosrasva-alkoholin C_{12}/C_{18} -jaetta); lauryylialkoholieetterisulfaatti (LAES) (valmistettu C_{12}/C_{14} -rasva-alkoholista reaktiossa 2-3 moolin kanssa etyleenioksidia); kookos/tali-alkoholisulfaatti (valmistettu kookos- ja talialkoholista painosuhteessa 1:1); setyyli/stearyyli- 30 alialkoholisulfaatti (hakijan tuote Lanette E); tali-alkoholi-2EO-sulfaatti. Sulfaattitensidit ovat natrium-suoloina tai etanoliamiini- tai trietanoliamiinisuloloina.

35 Suspensiostabilointiaineina käytettävänä, käytännöllisesti katsoen veteen liukenemattomina, ei-ionisina

tensideinä tulevat kysymykseen sellaiset yhdisteet, joiden samenessipiste määritettynä DIN 53917 mukaisella menetelmällä vesipitoisessa butyleenidiglykoliliuoksessa on korkeintaan 90°C, edullisesti korkeintaan 85°C. Näitä ei-ionisia tensidejä on seikkaperäisesti kuvattu DE-hakemuskjulkaisussa 25 27 388 ja 26 15 698. Näiden käytännöllisesti katsoen veteen liukenemattomien ei-ionisten tensidien tyypillisiä edustajia, jotka ovat osoittautuneet erityisen käyttökelpoisiksi, ovat esim. yhdisteet talialkoholipolyglykolieetteri, jossa on 5 moolia etyleenioksidia (TA 5EO); kookosalkoholi-(C₁₂-C₁₈-jae)polyglykolieetteri, jossa on 4 moolia etyleenioksidia; oleyylialkoholipolyglykolieetteri, jossa on 5 moolia etyleenioksidia; oleyyli-/setyylialkoholipolyglykolieetteri, jossa on 7 moolia etyleenioksidia (valmistettu alkoholiseoksesta, jonka jodiluku on 50-55); C₁-C₁₅-oksoalkoholipolyglykolieetteri, jossa 4 moolia etyleenioksidia; nonyylifenolipolyglykolieetteri, jossa on 5 moolia etyleenioksidia.

Happamen suolan määrä on yleensä alueella 0,2 - 3 paino-% valmiin suspension painosta. Yksittäistapauksissa happamen suolan lisäysmäärä voi myös ylittää tai alittaa nämä rajat. Kaikissa tapauksissa happamen suolan lisäty määrä riippuu kostean zeoliitti-suodatuskakun tai vastaavasti zeoliitti-suspension pH-arvosta zeoliitin valmistusprosessin lopussa. pH-arvo ei siten riipu pelkästään zeoliitin valmistusmenetelmän valinnasta, vaan myöskin zeoliitin vesipesun asteesta. Happamen suolan lisäys suoritetaan kiinteässä muodossa tai myös väkevän vesiliuoksen muodossa pieninä annoksina ja sekoittaen.

Keksinnön mukaisesti käytettäviksi sopivia happamia suoloja ovat ensisijaisesti epäorgaaniset happamet suolat ja varsinkin rikkihapon, hiilihapon, fosforihapon ja polyfosforihappojen, boorihapon ja piihapon happamet suolat. Käyttökelpoisia, vaikkakin vähemmän suositeltavia ovat myös useampiarvoisten orgaanisten happojen hap-

pamat suolat, kuten esim. sitruunahapon, diglykolihiapon, glukonihapon, polyakryylihiapon, nitriloetikkahapon, hydroksietaanidifosfonihapon ja analogisten hydroksialkaani- ja aminoalkaanipolyfosfonihappojen happamet suolat.

5 Periaatteessa ovat tosin myös muiden epäorgaanisten ja orgaanisten happojen happamet suolat sopivia; kuitenkin sellaisia happamia suoloja pidetään edullisimpina, jotka osittaisen neutraloinnin jälkeen ovat sellaisina neutraalisuoloina, joilla on edullinen vaikutus pesu- ja puhdistusaineen rakenteeseen tai pesu- tai puhdistusprosessiin. 10 Happamet suolat ovat siten useampi-arvoisten happojen suoloja, joissa on ainakin yksi alkali- tai ammoniumkationi ja jotka reagoivat vesipitoisen zeoliitti-suspension alkalin kanssa neutraloiden sen osittain.

15 Keksinnön mukaisesti käytetty zeoliitti A voidaan valmistaa useilla tunnetuilla menetelmillä hydrotermaalisella synteesillä natriumsilikaatti- ja natriumaluminaattiliuoksista tai destrukturoidusta kaoliinista ja natriumhydroksidista. Suuressa mittakaavassa pesuainetarkoitukseen käytettävän zeoliitti A:n valmistamiseksi tunnetaan 20 useita menetelmiä, joissa saadaan zeoliitti-A-kiteitä, joiden särmät ja reunat ovat pyöristyneitä ja joissa vältetään erityisiä menetelmäparametrejä käyttäen ylikarkeus (grit). Tällaisia menetelmiä on kuvattu esimerkiksi DE-hakemusjulkaisuissa 25

24 47 021, 25 17 218, 25 33 614, 26 51 419, 26 51 420, 26 51 436, 26 51 437, 26 51 445, 26 51 485, 27 04 310, 27 34 296, 29 41 636, 30 11 834, 30 21 370.

30 Hydrotermaalisessa synteesissä zeoliitti A saadaan tavallisesti kosteana suodatinkakkuna, jonka vesipitoisuus on noin 50-60 %. Tätä suodatinkakkua voidaan sen tikso- trooppisten ominaisuuksien vuoksi välittömästi valmistuksen jälkeen helposti sekoittaa, ja siihen voidaan siten suoraan lisätä suspensiostabilointiaine.

Keksinnön mukaisia suspensioita voidaan valmistaa yksinkertaisesti sekoittamalla aineosat yhteen. Käytännössä on edullista käyttää valmistuksen jäljiltä vielä kostean ja kuivaamattoman zeoliitin vesisuspensiota muuttamalla emäliuoksen erottamisen ja vesipesun jälkeen saatu kostea suodatinkakku sekoittamalla juoksevaksi suspensioksi. Tällöin ei yleensä ole tarpeen lisätä enää vettä. Stabilointiaineet lisätään ei-ionisten tensidien tapauksessa laimentamattomassa muodossa ja anionisten sulfaattitensidien tapauksessa natriumsuolojen kaupallisten, teknisten vesikonsentraattien muodossa tai rakeina, hiutaleina tai pursotteina. Happamet suolat lisätään enimmäkseen jauheina. Tahnamuotoisten konsentraattien mukana tullut vesimäärä on vähäinen, joten se ei olennaisesti vaikuta stabiloidun suspension zeoliitti-konsentraatioon. Keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa zeoliitti-suspensioita, joiden konsentraatio on vähintään 20 paino-%; kuitenkin taloudellisista syistä, so. esimerkiksi kuljetus- ja energiakulujen säästämiseksi suspensioiden vesipitoisuus pyritään pitämään mahdollisimman alhaisena. Pyrkimyksenä on siten säätää zeoliitti-pitoisuus arvoihin yli 40 paino-% ja mikäli mahdollista noin 50 paino-%:ksi. Keksinnön mukaisia suspensioita valmistettaessa työskennellään yleensä korotetussa lämpötilassa, so. noin 50°C:ssa, mikä edistää sekoittumista. Luonnollisesti keksinnön mukaisten suspensioiden valmistukseen voidaan käyttää myös jo kuivattua zeoliitti-jauhetta, jollei valmistuksen jäljiltä kosteata zeoliitti-suodatuskakua ole käytettävissä.

Edelleen käsittelyssä pesu- ja puhdistusaineiksi stabiloituja zeoliitti-suspensioita käytetään nestemäisenä raaka-aineena siten kuin tämänkaltaisten valmisteiden valmistusmenetelmissä yleensä. Teknisesti merkitsevää on varsinkin stabiloitujen zeoliitti-suspensioiden käyttö jauhemaisten pesuaineiden valmistuksessa kuumasumutuskuivausmenetelmällä, jolloin ns. slurry-panos valmistetaan käyt-

täen mukana zeoliitti-suspensiota, ja sumutetaan tavallisel-
 sella tavalla sumutustornissa pesuainejauheeksi. Erityis-
 tapauksissa, esimerkiksi kun on tarkoitus valmistaa jauhe-
 maisia esi- tai välituotteita, voidaan keksinnön mukainen
 5 suspensio sellaisenaan tai muiden pesuainekomponenttien li-
 säyksen jälkeen muuttaa sumutekuivatuksi jauheeksi. Sumu-
 tekuivatun suspension erityiseksi ominaisuudeksi havait-
 tiin, että saatu jauhetuote voitiin jälleen sekoittaa ve-
 den kanssa stabiiliksi suspensioksi, mikä käytännössä lisää
 10 keksinnön mukaisen suspension käyttömahdollisuuksia.

Esimerkit

I. Ei-ionisen tensidin ja anionisen sulfaattiten-
 sidin muodostama stabilisaattorisysteemi

Stabiloitujen suspensioiden valmistukseen käytet-
 15 tiin kosteata zeoliitti-NaA-suodatuskakkua, jolla oli
 seuraavat ominaisuudet: zeoliitti-NaA-pitoisuus vedettö-
 mänä aineena (hehkutusjäännös 1 tunnin kuumennuksen jälkeen
 800°C:ssa): 47,0 %; kalsiumin sitomiskyky: 163 mg CaO/g
 vedetöntä ainetta (määritetty alla esitetyllä menetelmällä);
 20 osasten kokomääritys (Coulter-Counter, tilavuusjakautuma):
 100 % alle 15 μ m; 98,1 % alle 10 μ m; 79 % alle 5 μ m;
 36,5 % alle 3 μ m; osasten keskimääräinen läpimitta:
 3,9 μ m; alkalipitoisuus: 0,35 paino-%.

Menetelmä kalsiumin sitomiskyvyn määrittämiseksi:

25 1 litra vesiliuosta, joka sisälsi 0,594 g CaCl_2
 (vastaa 300 mg CaO/litra = 30^od), säädettiin laimealla
 natriumhydroksidiliuoksella pH-arvoon 10, ja liuokseen li-
 sätettiin sekoittaen 2,13 g suodatinkakkua (= 1,00 g vede-
 töntä zeoliitti A:ta). Suspensiota sekoitettiin sitten
 30 10 minuuttia lämpötilassa $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Zeoliitti suodatet-
 tiin pois, ja suodoksesta määritettiin jäännöskovuus X
 kompleksometrisesti titraamalla etyleenidiamiinitetraetik-
 kahapolla; kalsiuminsitomiskyky mg:oina CaO/g saadaan las-
 kettua kaavasta: $(30 - X) \cdot 10$.

Yleinen menetelmä stabiloitujen zeoliitti-A-suspensioiden valmistamiseksi:

Kosteata zeoliitti-A-suodatuskakkua (noin 53 paino-% vettä), jonka lämpötila oli 60°C, sekoitettiin 1 kg:n panoksina. Sekoitusnopeus oli noin 500 r/min. Näissä olosuhteissa suodatuskakku muuttui hyvin sekoitettavaksi suspensioksi. Tähän suspensioon lisättiin stabilointiaineen ja stabilointiapuaineen seos. Huoneen lämpötilassa kiinteät tai huonostijuoksevat lisäaineet nesteytettiin ensin höyryhauteella ja lisättiin sitten. Sekoitus kesti noin 2-3 minuuttia.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä määritettiin stabiloidun zeoliitti-A-suspension viskositeetin riippuvuus lämpötilasta. Stabiloidun suspension koostumus oli seuraava:
1,5 paino-% talirasva-alkoholin ja etyleenioksidin (5 mol) reaktiotuotetta (TA 5 EO),
0,8 paino-% talirasva-alkoholisulfaattia (TAS),
46,0 paino-% zeoliitti NaA:ta,
0,35 paino-% natriumoksidia,
lopun vettä.

Vertailuun käytettiin tekniikan tasoa edustavaa stabiloitua suspensiota, joka sisälsi vain 1,5 paino-% TA 5 EO:ta.

Viskositeetti määritettiin Brookfield-viskosimet-rillä: 20 r/min; kara kunkin viskositeettialueen mukaan.

	Lämpötila (°C)	Viskositeetti (mPa.s)	
		keksinnön mukainen	tunnettu
5	25	9 000	14 000
	30	4 000	13 000
	35	2 000	9 000
	40	7 000	6 000
10	45	5 500	3 000
	50	2 000	400
	55	1 500	-
	60	1 000	-
	65	1 000	-
15	70	800	500

Viskositeettiarvoista voidaan todeta, että keksinnön mukaisen suspension viskositeettikäyttäytyminen on käytännöllisesti katsoen tasainen koko lämpötila-alueella.

20 Esimerkit 2-4

Nämä esimerkit kuvaavat 3:lla keksinnön mukaisella suspensiolla suoritettuja standardikokeita käyttäen vertailuun tunnettua suspensiota (katso esimerkki 1). Varastoitujen suspensioiden arvostelukriteereinä käytetään sedimentaatiota, so. sakanmuodostusta, ja sakan konsistenssia.

25 Koemenetelmä

Varastointikokeiden astioina käytettiin 250 ml:n kierrekannella varustettuja lasipurkkeja. Vastatäytetyn suspension täyttökorkeutta merkittiin 100 %:lla. Varastointiajan päätyttyä mitattiin suspension päällä olevan kirkkaan nestekerroksen korkeus, ja suspension sedimentoituminen ilmoitettiin "suspensio-%:eina". Tällöin "100-%:inen suspensio" tarkoittaa, ettei ole muodostunut lainkaan kirkasta nestefaasia.

Samoissa astioissa kokeiltiin lisäksi varastoinnissa muodostuneen sakan konsistenssia. Arvosteltaessa sakkaa ei kiinnitetä huomiota pelkästään siihen, missä määrin sakkaa muodostuu, vaan myöskin siihen, pystytäänkö tämä sakka helposti tai vaikeasti tai ei lainkaan jälleen sekoittamaan suspensioon. Tämänvuoksi valittiin seuraavat arvosanat:

B_F = ei sakkaa suspensiossa;

10 B_W^+ = vähäinen sakanmuodostus, sakka pehmeä, helposti sekoitettavissa;

B_W = konsistenssiltaan pehmeä sakka, helposti sekoitettavissa;

B_M = konsistenssiltaan keskikova sakka, vaikeasti sekoitettavissa;

15 B_H = konsistenssiltaan kova sakka, joka ei ole sekoitettavissa.

Varastointikokeet suoritettiin jokainen huoneen lämpötilassa, 35°C:ssa, 50°C:ssa ja 70°C:ssa. Näissä lämpötiloissa mitattiin myös suspensioiden viskositeetti ennen varastointia; varastoinnin aikana ei havaittu viskositeettimuutoksia täysin homogeenisissa suspensioissa eikä sellaisissa uudelleen sekoitetuissa suspensioissa, joiden sakka oli konsistenssiltaan pehmeä.

25 Esimerkeissä 2-4 lyhenteet TA 5 EO ja TAS merkitsevät esimerkissä 1 ilmoitettua. KOAS tarkoittaa kookosrasva-alkoholisulfaatin Na-suolaa (C_{14} - C_{18} -jae). LAES tarkoittaa lauryylialkoholi- (C_{12}/C_{14}) -eetterisulfaatin Na-suolaa (jossa 2 mol EO).

30 Nämä varastointikokeet osoittavat (katso seuraavaa taulukkoa), että keksinnön mukaiset suspensiot ovat myös korotetussa lämpötilassa stabiileja, ja että niiden edelleen käsittely varastoinnin jälkeen voi tapahtua vaikeuksitta. Tämä parantunut stabiilius korotetussa lämpötilassa on varsinkin silloin eduksi, kun jatkokäsittelymenetelmä vaatii suspension lisäämistä korotetussa lämpötilassa tai kuumentamista korotettuun lämpötilaan.

Kun suspensioiden valmistuksessa zeoliitti NaA:n sijasta käytetään seoksia, jotka sisältävät zeoliitti NaA:ta ja Hydrosodalithia esim. suhteessa 10:1 - 1:1, tai seoksia, jotka sisältävät zeoliitti NaA:ta ja zeoliitti NaX:ä, niin
5 saadaan vertailukelpoisia stabiiliusominaisuuksia.

Esimerkki no.	2	3	4	Tunnettu
lisätty stabilointiaine	1,5 % TA 5 EO 0,8 % TAS	1,5 % TA 5 EO 0,8 % TAS 0,5 % KOAS	2,0 % TA 5 EO 0,5 % LAES	1,5 % TA 5 EO
% zeoliitti NaA:ta	46	46	46	46
% vapaata Na ₂ O:ta	0,35	0,35	0,35	0,35
suspension pH-arvo	13,0	13,0	13,0	13,0
viskositeetti (mpa.s) huoneenlämpötilassa	9 000	5 000	5 000	14 000
35°C:ssa	2 000	3 000	3 700	9 000
50°C:ssa	2 000	1 000	1 000	400
70°C:ssa	800	-	-	500
suspensio-% 1 vrk jälkeen	RT ^{x)} 35° 50° 70°	RT ^{x)} 35° 50°	RT ^{x)} 35° 50°	RT ^{x)} 35° 50° 70°
2 vrk jälkeen	100 100 98 98	98 98 98	97 97 95	99 98 90 90
5 vrk jälkeen	100 100 98 98	98 98 98	97 95 90	99 98 90 85
7 vrk jälkeen	100 100 98 95	95 98 98	95 95 90	99 98 90 80
	100 100 98 95	95 98 98	95 95 90	99 95 90 80
sakan konsistenssi 1 vrk jälkeen	RT ^{x)} 35° 50° 70°	RT ^{x)} 35° 50°	RT ^{x)} 35° 50°	RT ^{x)} 35° 50° 70°
2 vrk jälkeen	B _F B _F B _F B _F	B _F B _F B _F	B _F B _F B _F	B _F B _F B _H B _H
3 vrk jälkeen	B _F B _F B _F B _F	B _F B _F B _F	B _F B _F B _W	B _F B _F B _H B _H
7 vrk jälkeen	B _F B _F B _F B _F	B _W ⁺ B _W ⁺ B _F	B _F B _W ⁺ B _M	B _F B _W B _H B _H
	B _F B _F B _F B _W ⁺	B _W ⁺ B _W ⁺ B _F	B _W B _W ⁺ B _M	B _W B _W B _H B _H

x) RT = huoneen lämpötila

II. Ei-ionisen tensidin ja anionisen sulfaattitensidin muodostama stabilisaattorisysteemi, jossa on lisänä hapanta suolaa

5 Käytetyllä zeoliitti-A-suodatuskakulla oli seuraavat ominaisuudet:

Zeoliitti-A-pitoisuus: 46 %

kalsiumin sitomiskyky: 160 mg CaO/g;

10 osasten suuruus: 100 % alle 25 μ m; 95 % alle 10 μ m;

71 % alle 5 μ m; 18 % alle 3 μ m;

osasten keskimääräinen läpimitta: 4,0 μ m;

alkalipitoisuus: 0,35 paino-%.

Stabiloitujen Zeoliitti-A-suspensioiden valmistamiseksi sekoitettiin kulloinkin 1 kg:n panoksia tuoretta, 15 60°C:eista, kosteata zeoliitti-A-suodatuskakkua (noin 54 paino-% vettä). Sekoitusnopeus oli noin 500 r/min. Näissä olosuhteissa suodatuskakku muuttui helposti sekoitettavaksi suspensioksi. Tähän suspensioon lisättiin ensin hapen suola ja sitten stabilointiaineen ja stabilointiapuaineen seos. Huoneen lämpötilassa kiinteät tai huonostijuoksevat lisäaineet 20 nesteytettiin ensin höyryhauteella ja lisättiin sitten. Sekoituksen kesto oli noin 2-3 minuuttia. Hapen suola sekoitettiin kiinteässä, hienojakoisessa muodossa.

Esimerkki 5

25 Tässä esimerkissä määritetään stabiloitujen zeoliitti-A-suspensioiden viskositeetin riippuvuus lämpötilasta.

Stabiloidulla suspensiolla oli seuraavat ominaisuudet:

1,5 paino-% talirasva-alkoholin ja etyleenioksidin (5 mol) reaktiotuotetta (TA 5 EO),

30 0,5 paino-% talirasva-alkoholisulfaattia (TAS),

44,0 paino-% zeoliitti-NaA:ta,

0,6 paino-%:n lisäys NaHSO₄:ä,

lopun vettä;

suspension pH-arvo: 11,9.

Vertailuun käytettiin tekniikan tasoa edustavaa stabiloitua suspensiota, joka sisälsi vain 1,5 paino-% TA 5 EO:ta; pH-arvo: 13,5.

5 Viskositeetti määritettiin Brookfield viskosimet-
rillä: 20 r/min; kara kunkin viskositeettialueen mukaan.

	Lämpötila (°C)	Viskositeetti (mPa.s)	
		keksinnön mukainen	tunnettu
10	25	600	14 000
	35	600	9 000
	50	400	400
	60	300	-
	70	200	500

15 Esimerkit 6 ja 7

Nämä esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisella suspensiolla tehtyjä standardikokeita käyttäen vertailuun tunnettua suspensiota. Varastoitujen suspensioiden arvostelu-
perusteina on sedimentaatio, so. sakanmuodostus, ja sakan
20 konsistenssi. Koemenetelmät ovat samat kuin esimerkeissä
2-4. Suspensioiden viskositeetit mitattiin ennen varastoin-
tia; varastoinnin aikana täysin homogeenisissa, uudelleen
sekoitetuissa suspensioissa, joiden sakka oli konsistens-
siltaan pehmeä, ei havaittu viskositeettimuutoksia. Varas-
25 tointikokeet osoittavat (katso seuraavaa taulukkoa), että
keksinnön mukaisella suspensiolla on huoneen lämpötilassa
alhainen viskositeetti ja vähäisiä viskositeettimuutoksia
lämpötilaa korotettaessa aina 70°C:seen asti. Keksinnön
mukainen suspensio on sekä huoneen lämpötilassa että koro-
30 tetussa lämpötilassa stabiili, ja sitä voidaan varastoin-
nin jälkeen vaikeuksitta edelleenkäsitellä.

Kun suspension valmistukseen zeoliitti NaA:n sijas-
ta käytetään seoksia, jotka sisältävät zeoliitti NaA:ta ja
Hydrosodalithia esim. suhteessa 10:1 - 1:1, tai seoksia,
35 jotka sisältävät zeoliitti NaA:ta ja zeoliitti NaX:ä, niin

- 5 saadaan vertailukelpoisia viskositeetti- ja stabiiliusominaisuuksia. Kun esimerkissä 6 hapan suola NaHSO_4 korvataan NaH_2PO_4 :llä, tai stabilointiaine TA 5 yhtä suurella määrällä oleyyli/setyylialkoholiseosta, jonka jodiluku on 50-55, ja joka on saatettu reagoimaan 4-6 moolin kanssa etyleenioksidia moolisuhteessa 1:1, niin saadaan myös samankaltaisia viskositeetti- ja stabiiliusominaisuuksia.

Esimerkki no.	6	7
lisätty stabilointiaine	1,5 % TA 5	1,5 % TA 5
% zeoliitti NaA:ta	0,5 % TAS	
% vapaata Na ₂ O:ta	0,6 % NaHSO ₄	46
suspension pH-arvo	44	0,35
viskositeetti (mPa.s) huoneen lämpötilassa	11,9	13,0
	600	14 000
35°C:ssa	600	9 000
50°C:ssa	400	400
70°C:ssa	200	500
suspensio-% 1 vrk jälkeen	RT(x) 35° 50° 70°	RT(x) 35° 50° 70°
2 vrk jälkeen	100 100 100	99 98 90
5 vrk jälkeen	100 100 100	99 98 90
7 vrk jälkeen	98 98 98	99 98 90
	98 98 98	99 95 90
sakan konsistenssi 1 vrk jälkeen	RT(x) 35° 50° 70°	RT(x) 35° 50° 70°
2 vrk jälkeen	B _F B _F B _F	B _F B _F B _H
5 vrk jälkeen	B _F B _F B _F	B _F B _F B _H
7 vrk jälkeen	B _W B _W B _W	B _W B _W B _H

(x)RT = huoneen lämpötila

Patenttivaatimukset:

1. Stabiloitu, vesipitoinen zeoliitti-suspensio, joka koostuu teknisessä suurmittakaavassa valmistetusta zeoliitti A-tyypistä, vedestä ja stabilointiainesysteemistä, joka sisältää käytännöllisesti katsoen veteen liukenematonta, ei-ionista tensidiä suspension stabilointiaineena sekä stabilointiapuainetta, t u n n e t t u siitä, että stabilointiapuaine koostuu anionisesta sulfaattitensidistä valittuna seuraavista:
- a) ketjunpituudeltaan C_{10} - C_{20} , edullisesti C_{12} - C_{18} , primaaristen suoraketjuisten tai haarautuneiden alkoholien rikkihappomonoesterit tai sekundaaristen suoraketjuisten tai haarautuneiden C_{10} - C_{20} -alkoholien rikkihappomonoesterit vesiliukoisten suolojen muodossa, tai
- b) kohdan a) mukaisten primaaristen ja sekundaaristen alkoholien sulfatoidut reaktiotuotteet etyleenioksidin kanssa, tai sulfatoidut rasvahappoalkanoliamidit tai sulfatoidut rasvahappomonoglyseridit vesiliukoisten suolojen muodossa,
- tai a):n ja b):n seokset.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää stabilointiainesysteemiä 0,5 - 5 paino-%, edullisesti 1-3 paino-% ja erityisesti 1,5 - 2,5 paino-%.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että suspension stabilointiaineena käytetyn ei-ionisen tensidin ja stabilointiapuaineena käytetyn anionisen sulfaattitensidin suhde on alueella 5:1 - 1:5, edullisesti 3:1 - 1:1.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että ei-ionista tensidiä on määrinä 0,2 - 3 paino-% ja kohdan a) ja/tai b) mukaista stabilointiapuainetta määrinä 0,2 - 3 paino-% ja että niiden yhteismäärä on 0,5 - 5 paino-%.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että suspension pH-arvo on alle 12, varsinkin 9-11, ja että tämä pH-arvo on säädetty lisäämällä hapanta suolaa.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että lisätyn happamen suolan määrä koko suspension painosta on 0,2 - 3 paino-%.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää anionisena sulfaattitensidinä kohdan a) mukaista primaarisen C_{12} - C_{18} -alkanolin rikkihappomonoesteriä vesiliukoisen suolan muodossa tai kohdan b) mukaista primaarisen C_{12} - C_{18} -alkanolin ja varsinkin 1-4 etyleenioksidi-moolin reaktiotuotteen rikkihappomonoesteriä samoin vesiliukoisen suolan muodossa.

15 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää anionisena sulfaattitensidinä kohdan a) mukaista C_{12} - C_{18} -rasva-alkoholin rikkihappomonoesteriä natriumsuolan muodossa tai kohdan b) mukaista C_{12} - C_{18} -rasva-alkoholin ja varsinkin 1-4 etyleenioksidi-moolin reaktiotuotteen rikkihappopuoliesteriä samoin natriumsuolan muodossa.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen suspensio, t u n n e t t u siitä, että siihen happamana suolana lisätään hapanta suolaa valittuna varsinkin seuraavien happojen suoloista: rikkihappo, hiilihappo, fosforihappo, polyfosforihapot, boorihappo ja piihappo.

10. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukaisen suspension valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että valmistuksen jäljiltä vielä kosteata zeoliitti-suodatuskakkua sekoitetaan ja siihen lisätään stabilointiaineet laimentamattomassa muodossa tai vesipitoisena konsentraatteina.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukaisen suspension käyttö jauhemaisten pesu- ja puhdistusaineiden valmistukseen sinänsä tunnetulla menetelmällä, varsinkin kuumasumutuskuivaamalla suspensiota käyttäen valmistettu neste-mäinen panosseos.

Patentkrav:

1. Stabiliserad, vattenhaltig zeolitsuspension, bestående av i stor skala framställd zeolit av A-ty, vatten
5 och ett stabilisatorsystem, vilket omfattar en praktiskt taget vattenolöslig joniskt inaktiv tensid som suspensionsstabilisator och ett stabiliseringshjälpmedel, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att stabiliseringshjälpmedlet består av en anjonisk sulfattensid ur gruppen:
- 10 a) svavelsyramonoester av primära, rakkedjade eller förgrenade alkoholer med kedjelängden C_{10} - C_{20} , företrädesvis C_{12} - C_{18} , eller svavelsyramonoester av sekundära, rakkedjade eller förgrenade C_{10} - C_{20} -alkoholer i form av de vattenlösliga salten, eller
- 15 b) sulfaterade omsättningsprodukter av primära och sekundära alkoholer enligt a) med etylenoxid, eller sulfaterade fettsyraalkanolamider eller sulfaterade fettsyramonoglycerider i form av de vattenlösliga salten;
eller av blandningar av a) och b).
- 20 2. Suspension enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den innehåller stabilisatorsystemet i mängder av 0,5-5 vikt-%, företrädesvis 1-3 vikt-% och isynnerhet 1,5-2,5 vikt-%.
- 25 3. Suspension enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att förhållandet joniskt inaktiv tensid som suspensionsstabilisator till anjonisk sulfattensid som stabiliseringshjälpmedel ligger i området 5:1 - 1:5, företrädesvis i området 3:1 - 1:1.
- 30 4. Suspension enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den joniskt inaktiva tensiden ingår i mängder av 0,2-3 vikt-% och stabiliseringshjälpmedlet enligt a) och/eller b) ingår i mängder av 0,2-3 vikt-% vid en totalmängd av 0,5-5 vikt-%.
- 35 5. Suspension enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att suspensionen uppvisar

ett pH-värde under 12, isynnerhet 9-11 och att detta pH-värde inställs genom tillsats av ett surt salt.

6. Suspension enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det sura saltet tillsätts i en mängd som uppgår till 0,2-3 vikt-%, beräknat på den totala suspensionen.

7. Suspension enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som anjonisk sulfattensid enligt a) innehåller svavelsyramonoestern av en primär C_{12} - C_{18} -alkanol i form av det vattenlösliga saltet, eller enligt b) svavelsyramonoestern av en isynnerhet med 1-4 mol etylenoxid omsatt primär C_{12} - C_{18} -alkanol, ävenså i form av ett vattenlösligt salt.

8. Suspension enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som anjonisk sulfattensid enligt a) innehåller svavelsyramonoestern av en C_{12} - C_{18} -fettalkohol i form av natriumsaltet eller enligt b) svavelsyramonoestern av en isynnerhet med 1-4 mol omsatt C_{12} - C_{18} -fettalkohol, ävenså i form av natriumsaltet.

9. Suspension enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a d därav, att som surt salt tillsätts isynnerhet ett ur gruppen sura salt av svavelsyra, kolsyra, fosforsyra, polyfosforsyror, borsyra och kisel-syra.

10. Förfarande för framställning av suspensionen enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att man omrör den från sin framställning ännu fuktiga zeolit-filterkakan och tillsätter stabiliseringsmedlet i oförtunnad form eller som vattenhaltiga koncentrat.

11. Användning av suspensionerna enligt något av patentkraven 1-9 för framställning av pulverformade tvätt- och reningsmedel enligt i och för sig kända metoder, isynnerhet enligt metoden för varmspruttorkning av en med suspensionen framställd flytande sats.