



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 01 B 33/28
C 11 D 3/08



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

631 949

<p>21 Gesuchsnummer: 13748/77</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 10.11.1977</p> <p>30 Priorität(en): 11.11.1976 DE 2651437</p> <p>24 Patent erteilt: 15.09.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.09.1982</p>	<p>73 Inhaber: Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt . vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE) Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf-Holthausen (DE)</p> <p>72 Erfinder: Dr. Hans Strack, Alzenau (DE) Dr. Wolfgang Roebke, Wesseling (DE) Dieter Kneitel, Rodenbach II (DE) Ehrfried Parr, Rodenbach II (DE)</p> <p>74 Vertreter: Bovard & Cie., Bern</p>
--	--

54 Kristallines Zeolithpulver des Typs A.

57 Kristallines Zeolithpulver des Typs A der Zusammensetzung $1,0 \pm 0,2 M_2/nO : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$, wobei M ein Metallkation, n seine Wertigkeit und y einen Wert bis zu 6 bedeuten, mit 50 Gew.-% unter höchstens $5,9 \mu m$ liegenden Teilchen und mit einem Teilchenspektrum

Fraktion (μm)	Anteil (Gew.-%)
< 3	15 bis 25
< 5	35 bis 55
< 10	80 bis 94
< 15	96 bis 100

Die Herstellung erfolgt durch gleichzeitiges Einrühren einer Natriumaluminatlauge, enthaltend 100 - 200 g/l Na_2O und 50 - 150 g/l Al_2O_3 und Alkalisilikatlösung bei 30 - 100 °C in eine Wasservorlage, Verdünnung der erhaltenen gelhaltigen Synthesemischung mit Wasser, weiteres Einrühren einer gleichen Natriumaluminatlauge und Wasser bei 10 - 100 °C und Kristallisation bei 20 - 175 °C innert mindestens 15 min. Das erhaltene griffreie, feinkörnige Zeolithpulver eignet sich insbesondere als Phosphatersatz in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kristallines Zeolithpulver des Typs A der Zusammensetzung $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$, wobei M ein Metallkation, n seine Wertigkeit und y einen Wert bis zu 6 bedeuten, mit 50 Gew.-% unter höchstens 5,9 μm liegenden Teilchen und mit einem Teilchenspektrum

Fraktion (μm)	Anteil (Gew.-%)
< 3	15 bis 25
< 5	35 bis 55
< 10	80 bis 94
< 15	96 bis 100

2. Verfahren zur Herstellung des Zeolithpulvers gemäss Anspruch 1 durch hydrothermale Kristallisation einer SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O und Wasser enthaltenden Alkalialuminat/Wasser/Silikat-Synthesemischung, dadurch gekennzeichnet, dass man in eine Vorlage von Wasser gleichzeitig Natriumaluminatlauge mit 100 bis 200 g/l Na_2O und 50 bis 150 g/l Al_2O_3 und Alkalisilikatlösung unter Rühren bei einer Temperatur von 30 bis 100 °C zudosiert, mit Wasser verdünnt, zu der erhaltenen gelhaltigen Synthesemischung der Zusammensetzung $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ bis 50, $Na_2O/SiO_2 = 0,2$ bis 20 und $H_2O/Na_2O = 4$ bis 300 weitere Natriumaluminatlauge der gleichen Zusammensetzung und Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C unter Rühren hinzugibt und die so erhaltene Synthesemischung bei einer Temperatur von 20 bis 175 °C innerhalb von wenigstens 15 Minuten kristallisieren lässt.

3. Verwendung des Zeolithpulvers nach Anspruch 1 als Phosphatersatz in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

Die Erfindung betrifft ein kristallines Zeolithpulver des Typs A der Zusammensetzung $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$, wobei M ein Metallkation, n seine Wertigkeit und y einen Wert bis zu 6 bedeuten, mit 50 Gew.-% unter höchstens 5,9 μm liegenden Teilchen, das Verfahren zur Herstellung des kristallinen Zeolithpulvers mittels hydrothormaler Kristallisation einer Alkali-Aluminat-Silikat-Mischung, sowie die Verwendung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

Zeolithische Molekularsiebe mit ihren besonderen Eigenschaften für Ionenaustausch und Adsorption sind schon seit langem bekannt. Ihre Synthese beruht darauf, dass eine wässrige Synthesemischung mit den Komponenten $a Na_2O \times b Al_2O_3 \times c SiO_2$ auf Temperaturen zwischen 50 und 300 °C erhitzt wird. Je nach Zusammensetzung der Ausgangsmischung, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer werden verschieden strukturierte Verbindungen der Formel $Na_xAl_xSi_yO_{2(x+y)} \cdot n H_2O$ erhalten, die aufgrund ihrer Röntgenspektren unterscheidbar sind. Dabei kann Natrium durch andere ein- oder zweiwertige Metallkationen ersetzt werden.

Für die Anwendung als Adsorptionsmittel, Katalysatorträger oder Ionenaustauscher können die Molekularsiebe mit einem Bindemittel in Formkörper überführt werden. Die Herstellung der Formkörper bedeutet einen grossen technischen Aufwand bei gleichzeitiger Verringerung der Wirkung infolge des Bindemittelanteils. Auch wird durch die langen

Diffusionswege die Reaktionsgeschwindigkeit stark verlangsamt, was z. B. die Trocknung organischer Flüssigkeiten unständig macht. Es ist deshalb sinnvoll, bei manchen Anwendungen pulverförmiges Molekularsieb einzusetzen.

5 Den bekannten Herstellungsverfahren (z. B. DE-PS 1 038 017) ist gemeinsam, dass bei der Molekularsieb-Synthese Kristalle erhalten werden, deren mittlerer Durchmesser oberhalb ca. 2 μm liegt, wobei ein erheblicher Anteil, üblicherweise zwischen 3 bis 12 Gew.-%, ein über 45 μm liegendes Grenzkorn aufweist. Man bezeichnet diesen Anteil als Grit, welcher nach DIN 53 580 durch nasse Siebung nach Mocker ermittelt wird. Bei einem für dieses Verfahren typischen Produkt lässt sich ermitteln, dass ca. 25 Gew.-% Teilchen unter 10 μm Durchmesser haben, 50 Gew.-% haben einen Teilchendurchmesser von 13 μm . (D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves S. 388, John Wiley + Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974).

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich, insbesondere für die Verwendung als Ionenaustauscher, z. B. zur Wasserenthärtung, vorgesehene pulverförmige, zeolithische Molekularsiebe des Typs A ohne Gritanteil (Partikel < 45 μm) und mit kleineren Korngrössen synthetisieren lassen. Die Abwesenheit von Grit sowie eine kleinere Korngrösse ist für die im Rahmen der Erfindung vorgesehene Verwendung solcher Molekularsiebe u. a. als Phosphatsubstitut in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln unerlässlich. Wasch- und Reinigungsvorgänge, insbesondere in Maschinen, bedingen nämlich ein Inschwebbleiben des Molekularsiebs (durch geringe Sedimentationsneigung) in der Flotte, um ein restloses Ausspülen nach Prozessablauf zu ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung ist ein kristallines Zeolithpulver des Typus A der Zusammensetzung $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$ wobei M ein Metallkation, n seine Wertigkeit und y einen Wert bis zu 6 bedeuten, mit 50 Gew.-% unter höchstens 5,9 μm liegenden Teilchen und mit einem Teilchenspektrum

Fraktion (μm)	Anteil (Gew.-%)
3	15 bis 25
5	35 bis 55
10	80 bis 94
15	96 bis 100

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Zeolithpulvers durch hydrothermale Kristallisation einer SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O und Wasser enthaltenden Alkalialuminat/Wasser/Silikat-Synthesemischung mit einer gegebenenfalls angeschlossenen Temperstufe, wobei man gegebenenfalls während der Kristallisation bzw. Temperstufe beim Rühren Scherkräfte einwirken lassen kann, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in eine Vorlage aus Wasser gleichzeitig Natriumaluminatlauge mit 100 bis 200 g/l Na_2O und 50 bis 150 g/l Al_2O_3 und Alkalisilikatlösung unter Rühren bei einer Temperatur von 30 bis 100 °C zudosiert, mit Wasser verdünnt, zu der erhaltenen gelhaltigen Synthesemischung der Zusammensetzung $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ bis 50, $Na_2O/SiO_2 = 0,2$ bis 20 und $H_2O/Na_2O = 4$ bis 300 weitere Natriumaluminatlauge der gleichen Zusammensetzung und Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C unter Rühren hinzugibt und die so erhaltene Synthesemischung bei einer Temperatur von 20 bis 175 °C innerhalb von wenigstens 15 Minuten kristallisieren lässt.

Beim Rühren kann man in dem erfindungsgemässen Verfahren Scherkräfte, wozu bekannte Vorrichtungen verwendet werden können, einwirken lassen. Diese bekannte Massnahme erhöht die Teilchenfeinheit, ist aber für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nicht notwendig.

Die durch die Zugabe der Alkalialuminatlauge zu der gelhaltigen Synthesevormischung entstehende Synthesemischung kann die einzelnen Komponenten in Molverhältnissen, wie sie bei bekannten Verfahren verwendet werden, enthalten. Solche bekannten Verfahren werden in der DE-PS 1 038 017 und der DE-AS 1 095 795 beschrieben.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren kann man auf die Synthesemischung während des Kristallisierens und während der gegebenenfalls angeschlossenen Temperstufe Scherkräfte einwirken lassen.

Unter dem Begriff «Scheren» ist jegliche zerkleinernde mechanische Beanspruchung von in Suspension befindlichen diskreten Teilchen, welche überwiegend auf echter Scherwirkung beruht, zu verstehen. Das Scheren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Als Schergerät wird ein Turbinenrührer, z. B. der «EKA-TO»-Turbinenrührer bevorzugt. Es kann aber auch mit Zahnscheibendissolver, Dispergatorpumpe, Kreiselpumpe o. ä. gesichert werden.

Während die Kristallisation im vorliegenden Falle beispielsweise bei 93 °C durchgeführt werden kann, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Temperung bei einer Temperatur zwischen 85 und 105 °C in der Kristallisationsmutterlauge durchzuführen, wobei Temperzeiten zwischen 0,2 bis 6, bevorzugt 0,8 bis 1,0, insbesondere einer Stunde, günstig sind.

Die Temperzeit beginnt an dem Punkt, an dem die Kristallisation, erkennbar an der Entwicklung maximalen Ionenaustauschvermögens, Erreichung maximaler Röntgenlinienintensität und Erzielung von ca. 22,5% Wasserdampfadsorption, abgeschlossen ist. In der Praxis wird ein anhand einer Rezeptoptimierung ermittelter Erfahrungswert zugrundegelegt.

Eine bis zum Ende der Kristallisationsphase einwirkende Scherung kann so intensiviert werden, dass der mittlere Teilchendurchmesser auf sehr kleine Werte herabgesetzt werden kann. Dabei werden die Werte für das Grenzkorn und dessen prozentualer Anteil im Produkt ebenfalls herabgesetzt. Eine während des Temperschnitts durchgeführte Scherung hat jedoch ausschliesslich Einfluss auf das Grenzkorn und seinen Anteil.

Schliesslich betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemässen kristallinen Zeolithpulvers des Typs A, als Phosphatersatz in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, wobei das Pulver beispielsweise als Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung wirkt. Solche Waschmittel sind Kombinationen von grenzflächenaktiven Waschrohstoffen, enthalten meist aber auch noch andere, vorwiegend anorganische Zusätze, die zum Wascherfolg beitragen oder für den Herstellungsprozess und die äussere Produktionsbeschaffenheit notwendig sind. Entsprechend dem jeweiligen Verwendungszweck ist die Zusammensetzung der Waschmittel verschieden, insbesondere hängt sie von Faserart, Färbung und Waschttemperatur sowie davon ab, ob von Hand, z. B. im Kessel, in einer Haushaltswaschmaschine oder in einer Wäscherei gewaschen wird. Die meisten Waschmittel sind schüttfähige Pulver. Es gibt daneben aber auch flüssige und pastenförmige Produkte (siehe Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage Band 18. Urban + Schwarzenberg, Münschen 1967).

Das erfindungsgemässe kristalline Zeolithpulver des Typs A hat den Vorteil, dass es bereits bei seiner Herstellung griffrei ist und kleinere Teilchen enthält. Bei Verwendung als Phosphatsubstitut in Wasch- und Reinigungsmitteln lässt es sich deshalb in den jeweiligen Flotten leicht in der Schwebe halten sowie besonders leicht aus Wasch- und Reinigungsmaschinen und deren Beschickung restlos ausspülen.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einem 2 m³ umfassenden Trog werden 600 l Wasser vorgelegt. Innerhalb von 7,5 Minuten werden gleichzeitig 180 l einer Natriumaluminatlauge von 70 °C mit 145 g/l Na₂O und 88 g/l Al₂O₃ und 180 l einer Wasserglaslösung ($\rho = 1,35 \text{ kg/l}$) mit einem Gehalt von SiO₂ = 25,5 Gew.-% und Na₂O = 7,4 Gew.-% und 100 l Wasser unter Rühren zudosiert, wobei sich ein Gel in der Synthesevormischung ausbildet.

Zu dieser gelhaltigen Synthesevormischung werden innerhalb von 60 Minuten 820 l der gleichen Natriumaluminatlauge und anschliessend 100 l Wasser unter Rühren zugegeben. Die erhaltene Synthesemischung wird auf 95 °C aufgeheizt und 3 h lang kristallisieren gelassen. Man erhält einen reinen Zeolith A mit dem folgenden Teilchenspektrum

Fraktion (μm)	Anteil (Gew.-%)
< 3	15
< 5	40
< 10	91
< 15	96

wobei 50 Gew.-% unter 5,6 μm liegen.

Die Bestimmung der Teilchengrösse erfolgt mittels Coulter-Counter-Messung.

Beispiel 2

Perborhaltiges Waschmittel

45,0 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat, erhalten nach dem Beispiel 1
(6 Stunden lang bei 90 °C getrocknet, Wassergehalt 16,8 Gew.-%)

20,0 Gew.-% Natriumperborat;

35,0 Gew.-% eines Waschmittelpulvers, hergestellt z. B. durch Heisstrocknung, der Zusammensetzung:

21,0 Gew.-% ABS (Dodecylbenzolsulfonat);

7,5 Gew.-% äthoxylierter Talgalkohol
(1 Mol Talgalkohol + 14 Mol Äthylenoxid);

7,2 Gew.-% Seife (Natriumsalz von gesättigten, im wesentlichen C₁₈-C₂₂-Fettsäuren);

9,0 Gew.-% Wasserglas (Na₂O · 3,3 SiO₂);

4,5 Gew.-% Magnesiumsulfat;

2,0 Gew.-% Carboxymethylcellulose;

0,6 Gew.-% optischer Aufheller;

9,0 Gew.-% lösliches Komplexbildnersalz

(z. B. Natriumcitrat, NTA, EDTA, Natriumtriphosphat, POC usw.);

35,0 Gew.-% Natriumsulfat;

Rest Wasser.

Das Waschmittel wird durch Vermischen der drei pulverförmigen Bestandteile hergestellt.

Beispiel 3

Perboratfreies Waschmittel

- 2,0 Gew.-% äthoxylierter C₁₁/C₁₅-Oxoalkohol
(1 Mol Oxoalkohol + 3 Mol Äthylenoxid); *
- 5,0 Gew.-% äthoxylierter C₁₁/C₁₅-Oxoalkohol
(1 Mol Oxoalkohol + 13 Mol Äthylenoxid); **
- 40,0 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat, erhalten
nach dem Beispiel 1
(6 Stunden lang bei 90 °C getrocknet,
Wassergehalt 16,8 Gew.-%)

*ersetzbar durch Talgalkohol + 5 Mol Äthylenoxid;

**ersetzbar durch Talgalkohol + 14 Mol Äthylenoxid.

- 15,0 Gew.-% Soda;
- 5,0 Gew.-% Natriumcitrat;
- 4,0 Gew.-% Wasserglas (Na₂O · 3,3 SiO₂);
- 1,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose;
- 5 0,2 Gew.-% optischer Aufheller;
- 23,0 Gew.-% Natriumsulfat;
- Rest Wasser.

Das Waschmittel wird durch Aufsprühen der Äthoxylie-
10 rungsprodukte (nichtionische Tenside) auf die Pulverpar-
tikeln, bestehend aus den übrigen Bestandteilen, hergestellt.