Octrooiraad

(12)A **Terinzagelegging** (11) **8401239**

Nederland (19) **NL**

(54) **Slijtvaste granulaten op basis van alkalimetaalaluminiumsilicaat.**

(51) Int.Cl³.: C11D 3/12, C11D 3/37, B01J 2/28, C01B 33/28.

(71) Aanvrager: Joh. A. Benckiser G.m.b.H. te Ludwigshafen a.d. Rijn, Bondsrepubliek Duitsland.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8401239.

(22) Ingediend 17 april 1984.

(32) Voorrang vanaf 6 mei 1983.

(33) Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: P 3316513 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 3 december 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

I

Slijtvaste granulaten op basis van alkalimetaalaluminiumsilicaat.

Onderwerp van de uitvinding is een slijtvast, vrijstromend granulaat op basis van in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat met een goede dispergeerbaarheid en een hoge ontledingssnelheid in waterbevattend bad, de bereiding ervan en de toepassing in was-, spoel- en reinigingsmiddelen en voor de ontharding van water.

In water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat wordt als vervangingsmiddel van de polyfosfaten in was-, spoel- en reinigingsmiddelen aanbevolgen. Bij toepassing van dit produkt zijn echter moeilijkheden gebleken. Alkalimetaalaluminiumsilicaat is een zeer fijn poedervormig produkt van meelachtig karakter, dat in water zeer lang niet bevochtigd blijft, waardoor de werkzaamheid vertraagd optreedt en daardoor een slecht wasresultaat bereikt wordt. Ook treedt bij het mengen met andere receptuurbestanddelen of bij het fabriceren vorming van stof op, waarbij hogere stofgehalten meestal synoniem zijn met een slechte uitspoelbaarheid uit de doseerruimte.

Om klontvormingen van de reinigingsmiddelen te vermijden en een goede uitspoelbaarheid te waarborgen, worden de reinigingsmiddelen resp. de reinigingsmiddelbestanddelen meestal in granulaatvorm gebruikt. Granulaten op basis van in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat zijn echter alleen dan bruikbaar, wanneer zij in water gemakkelijk uiteenvallen, dispergeren en wanneer weer de oorspronkelijke verdeling optreedt, d.w.z. het alkalimetaalaluminiumsilicaat in de oorspronkelijk fijne deeltjes aanwezig is. Er mogen geen irreversibele alkalimetaalaluminiumsilicaatagglomeraten ontstaan, die moeilijk uitgespoeld kunnen worden en zich in de weefsels vastzetten. Bovendien dient het uitwisselingsvermogen behouden te blijven.

Er werd reeds geprobeerd, de nadelige eigenschappen van het alkalimetaalaluminiumsilicaat te verbeteren. Zo is het bekend, de bevochtigbaarheid van het alkalimetaalaluminiumsilicaat te verhogen. Daartoe wordt het alkalimetaalaluminiumsilicaat met een waterbevattende oplossing van een hydrofylie gevend agens, zoals orthofosforzuur of wijnsteenzuur gemengd, of wordt het vaste hydrofylie gevende agens aan vochtig alkalimetaalaluminiumsilicaat toegevoegd en wordt het mengsel gedroogd en gemalen. De aldus verkregen produkten bezitten weliswaar een betere bevochtigbaarheid, maar zij hebben de neiging tot stofvorming en leiden bij gebruik in automatische was- en vaatwasmachines vaak niet tot bevredigende resultaten.

Er bestond derhalve het probleem, stabiele, slijtvaste, niet stuivende, vrij stromende granulaten op basis van alkalimetaalaluminiumsilicaat te bereiden, die de geschetste nadelen niet bezitten.

Onderwerp van de uitvinding zijn derhalve slijtvaste, vrij stromende granulaten met een goed dispergeervermogen en een hoge ontledingssnelheid in waterbevattende oplossing, bestaande uit in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat en ten minste 5 gew.% van een homo- of copolymeer polycarbonzuur en/of het alkalimetaalzout ervan.

Homo- of copolymere polycarbonzuren resp. de alkalimetaalzouten ervan, die de voorkeur verdienen, zijn volgens de uitvinding zuren met een gemiddeld molecuulgewicht van 1000-1,5 miljoen, bij voorkeur echter 12.000-500.000.

De volgens de uitvinding toe te passen polycarbonzuren hebben de algemene formule 1, waarbij X, Y en Z waterstrof, methyl-, acryl-, aryl-, carboxyl-, hydroxyl- en carboxymethylgroepen kunnen zijn.

Als monomere eenheden kunnen optreden:

a) de eenheden met de formule 2, waarbij R_1 een alkylgroep met C_1 tot C_{12} of een C_1 tot C_{12} acylgroep, eventueel met hydroxy gesubstitueerd is,

b) eenheden met de formule 3, waarin R_2 H of CH_3 is,
R_3 H of een C_1 tot C_{10} alkylgroep is en
R_2 en R_3 met hydroxy gesubstitueerd kunnen zijn,

c) eenheden met de formule 4, waarbij R_4 tot R_7 waterstof of alkylgroepen zijn en R_4 tot R_7 tezamen 1 tot 20 koolstofatomen bevatten. R_4 tot R_7 kunnen met hydroxy gesubstitueerd zijn.

Bij voorkeur toe te passen polycarbonzuren zijn polyacrylzuren en copolymeren van maleïnezuur resp. van maleïnezuuranhydride, waarbij de copolymeren van maleïnezuur resp. het maleïnezuuranhydride met methylvinylether, ethylvinylether of acrylzuur een gemiddeld molecuulgewicht van 12.000 tot 500.000 hebben.

Bovendien kunnen de granulaten van de uitvinding nog een aminopolycarbonzuur en/of alkalimetaalzouten daarvan bevatten.

Aminopolycarbonzuren resp. de alkalimetaalzouten ervan, die de voorkeur verdienen, zijn nitrilotriazijnzuur, ethyleendiaminetetraäzijnzuur en diëthyleentriaminepentaäzijnzuur.

De gewichtsverhouding van homo- resp. copolymeer polycarbonzuur tot het aminopolycarbonzuur en/of het alkalimetaalzout ervan kan 9:1 resp. 1:9, bij voorkeur 1:1 bedragen. De som van polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur dient ten minste 5 gew.% te bedragen.

Als in water onoplosbaar, ionenuitwisselend alkalimetaalalumini-

umsilicaat komen alle bijv. in het Duitse Offenlegungsschrift 2.412.837 en het Duitse Offenlegungsschrift 2.510.741 genoemde silicaten in aanmerking, bij voorkeur alkalimetaalaluminiumsilicaat zoals zeoliet type A, X, Y met een gehalte kristalwater van ongeveer 22%. Het alkalimetaalaluminiumsilicaat wordt voordelig in de vorm van de in de handel verkrijgbare waterbevattende, met ongeveer 1-2% niet ionogeenmiddel gestabiliseerde alkalimetaalaluminiumsilicaatsuspensies (alumosilicaatsuspensie) gebruikt, die een watergehalte (behalve het kristalwatergehalte) van 37-45% bezitten.

Het is vanzelfsprekend ook mogelijk, een niet gestabiliseerde alumosilicaat-suspensie toe te passen.

Het is gebleken, dat granulaten, bestaande uit 70-95 gew.% in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat en 30-5 gew.% homo- of copolymeer polycarbonzuur resp. mengsel van homo- of copolymeer polycarbonzuur en polyaminocarbonzuur en/of de alkalimetaalzouten ervan zeer goede eigenschappen in de zin van de onderhavige uitvinding bezitten.

De granulaten volgens de uitvinding worden verkregen, doordat men de alkalimetaalaluminiumsilicaatsuspensie met het polycarbonzuur resp. het mengsel van polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur en/of de alkalimetaalzouten ervan volgens de uitvinding mengt en door verstuiving droogt. De alkalimetaalaluminiumsilicaatsuspensie wordt met ten minste 5 gew.% polycarbonzuur en/of een alkalimetaalzout ervan resp. mengsel met het aminopolycarbonzuur (berekend op het alkalimetaalaluminiumsilicaatgehalte) grondig gemengd. Het polycarbonzuur resp. het mengsel met het aminopolycarbonzuur wordt bij voorkeur als geconcentreerde waterbevattende oplossing toegevoegd. De verkregen suspensie dient een duidelijk alkalische pH-waarde groter dan 9 te bezitten. Eventueel dient de pH-waarde door toevoeging van alkali bijgesteld te worden. De suspensie wordt op 50-70°C verwarmd en door verstuiven gedroogd. De verstuivingsdroging wordt in een verstuivingstoren met een mondstuk voor 1 stof uitgevoerd. Het is ook mogelijk de verstuivingsdroger op een verstuivingstoren met verstuivingsschijf of mondstuk voor 2 stoffen uit te voeren.

De granulaten volgens de uitvinding bezitten een grote slijtvastheid. De voordelige slijtvastheid wordt bij een restvochtgehalte (behalve kristalwater) van niet meer dan 4% verkregen.

Verrassenderwijze onderscheiden de granulaten volgens de uitvinding zich, doordat zij bij het dispergeren in water gemakkelijk uiteenvallen en het alkalimetaalaluminiumsilicaat weer in de oorspronkelijke

fijne deeltjes van een grootte kleiner dan 25 µm aanwezig is. Een samenklontering van de silicaatdeeltjes tot irreversibele agglomeraten vindt bij de granulaten volgens de uitvinding niet plaats.

De granulaten volgens de uitvinding zijn uitstekend voor het gebruik in was-, reinigings- en vaatwasmiddelen, textielwasmiddelen of in washulpmiddelen, zoals onthardingsmiddelen, geschikt. Zij kunnen met de overige bestanddelen in reinigingsinrichtingen gemengd worden, zonder dat stofvorming optreedt. De middelen kunnen in een eenvoudige verpakking gedurende een vrij lange tijdsperiode opgeslagen worden. De stroombaarheid blijft behouden, een ontmenging vindt niet plaats. Een klontvorming in de doseerruimte van de was- en vaatwasmachine treedt niet op en een goede uitspoelbaarheid is gewaarborgd.

De uitvinding wordt aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeelden I-VIII

Een aluminiumsilicaatsuspensie (gehalte aan zeoliet A 61%) werd met het polycarbonzuur resp. het mengsel van polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur en/of de alkalimetaalzouten ervan goed gemengd en op 50-70°C verwarmd. Ongeveer 100 kg van de suspensie werden per uur in een verstuivingstoren met een hoogte van 18 m met een diameter van 2,5 m met een mondstuk voor 1 stof onder de in de hiernavolgende tabel A aangegeven omstandigheden verstoven.

Tabel A

voorbeeld	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Zeoliet A suspensie	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg
toevoeging van								
maleïnezuuranhydride/vinylmethylether -copolymeer mol.gew. 240.000	12 kg							
maleïnezuuranhydride/vinylmethylether -copolymeer mol.gew. 500.000	12 kg							
maleïnezuur/vinylmethylether-copolymeer Na-zout mol.gew. 68.000 35%'s oplossing			26 kg					
polyacrylzuur mol.gew. 150.000 40%'s oplossing				29 kg				
maleïne-acrylzuur-copolymeer Na-zout mol.gew. 70.000 35%'s oplossing					25 kg			29 kg
polyacrylaat, Na-zout mol.gew. 20.000 35%'s oplossing						27 kg		

8401236

Tabel A (vervolg)

voorbeeld	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
nitrilotriacetaat (40%'s oplossing) % gehalte toevoegsel (DS resp. op DS)	8	10	9	11	8,5	9,5	11,5	11
pH-waarde van de suspensie	10,2	11,0	11,3	10,5	11,0	10,9	10,7	10,6
temp.toegevoegde lucht	280	267	279	280	235	250	269	281
temp.afgevoerde lucht	145	141	144	143	125	131	126	143
vòòrdruk in mondstuk	8 bar	8 bar	8 bar	9 bar	8 bar	8 bar	9 bar	8 bar
stortgewicht g/l	580	270	560	570	590	610	600	610
restvochtgehalte %	1,2	0,8	1,0	1,7	0,2	1,6	2,1	2,7

uiterlijk van het produkt: voorbeelden I-VIII: vaste korrel, stroombaar, niet stuivend.

toegepast werden

Gantrez AN 119: GAF	maleïnezuuranhydride/vinylmethylether - copolymeer mol.gew. 240.000
Gantrez AN 139: GAF	maleïnezuuranhydride/vinylmethylether - copolymeer mol.gew. 500.000
Sokalan CP 2:	maleïnezuur/vinylmethylether - copolymeer Na-zout mol.gew. 68.000
Sokalan CP 5: BASF	maleïne-acrylzuur - copolymeer Na-zout mol.gew. 70.000
Sokalan PAS: BASF	polyacrylzuur mol.gew. 150.000
Tamol PA: BASF	polyacrylaat, Na-zout mol.gew. 20.000

De uitstekende hoge ontledingssnelheid van de granulaten volgens de uitvinding in waterbevattend bad wordt in tabel B bewezen.

Ter bepaling van de ontledingssnelheid werden 2 l van een waterbevattend wasbad, dat telkens het te onderzoeken granulaat in een hoeveelheid overeenkomend met 6 g van het daarin aanwezige alkalimetaalaluminiumsilicaat en 14 g tripolyfosfaat bevat, bereid. Telkens 500 ml van dit bad werden voor het simuleren van een wasproces over 4 laudero-meterbekers verdeeld en aan elk werden 490 ml leidingwater en 10 ml van een 2,5-procents oplossing van een vetalcoholethoxylaat met 11 EO-groepen toegevoegd. Vervolgens werden de bekers 15 minuten bij 35°C geroteerd. De weer verenigde proefoplossing werd vervolgens op een vooraf gewogen in een raam gespannen proefzeef (nylonweefsel ongeveer 200 x 200 mm) gebracht. De zeef werd na het spoelen met water en alcohol bij kamertemperatuur een nacht gedroogd en teruggewogen.

De betreffende residuen zijn in percentages, betrokken op het aanwezig alkalimetaalaluminiumsilicaat (6g), in tabel B aangegeven.

Tabel B

	% residu op de zeven				ontledingssnelheid
	100 µm	63 µm	40 µm	25 µm	(kleiner dan 25 µm)
alkalimetaalaluminiumsilicaat					98 %
voorbeeld I	0,3	1,8	1,2	0,7	96 %
II	1,2	0,8	0,9	0,7	96,3 %
III	0,9	1,3	1,4	1,0	95,4 %
IV	1,0	0,6	0,4	1,7	96,3 %
V	0,8	1,6	0,8	1,0	95,8 %
VI	0,3	2,0	1,6	0,9	95,2 %
VII	1,5	1,4	1,7	1,0	94,6 %
VIII	0,8	1,0	1,2	0,9	96,1 %

De slijtvastheid van de granulaten volgens de uitvinding wordt in tabel C getoond.

De slijtvastheid ontstaat door bepaling van de korrelgrootteverdeling vòòr en na een behandeling van de granulaten met versterkte mechanische slijtage tijdens het zeefproces (druk van vrij beweeglijke nylonborstels op de afzonderlijke zeven).

1. Slijtvastheid

I. Onderzoek van de korrelgrootteverdeling van de granulaten door zeefanalyse

Daarbij werden 100 g van het monster nauwkeurig afgewogen en op de zeef met de grootste maaswijdte (1000 µm) van een genormaliseerde proefzeefstel (DIN 4188) gebracht. Na een zeefduur van 5 minuten op een trilmachine (type JEL) met gedwongen gestuurde driedimensionale zeefbeweging werden de zeeffracties gewogen. De monsterresiduen op de zeven werden gecumuleerd gewogen, d.w.z het betreffende zeefresidu wordt pas na vereniging met het volgende fijnere residu gewogen.

II. Slijtvastheid

Na beëindiging van de zeefanalyse werd het totale monster nog eenmaal onder toevoeging van vrij beweeglijke nylonborstels op alle zeven aan een zeefanalyse onderworpen. De slijtvastheid blijkt daarbij uit de directe vergelijking van de eerste met de tweede zeefanalyse.

8401239

Tabel C

Zeefanalyse volgens DIN 4188 in micrometer

voorbeelden	1000		500		250		125		80		80	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
I	0,3	0,2	3,5	3,2	48,7	48,1	42,0	42,9	5,0	5,0	0,5	0,6
II	2,1	1,9	6,2	5,8	43,0	43,0	40,7	41,0	6,8	7,0	1,2	1,3
III	1,1	0,8	3,6	3,0	56,2	55,7	32,1	33,0	5,6	6,1	1,4	1,4
IV	0,2	0,2	5,2	4,6	57,0	56,0	32,0	32,8	3,8	4,3	1,8	1,9
V	1,9	1,6	4,7	4,0	49,3	48,1	38,2	40,0	4,9	5,6	1,0	1,0
VI	2,3	1,9	5,8	5,1	42,9	41,7	40,1	41,3	7,5	8,3	1,4	1,7
VII	1,2	0,7	4,0	3,1	50,1	48,9	36,5	37,2	6,7	7,8	1,5	2,3
VIII	0,3	0,1	2,9	2,6	45,7	45,1	42,8	43,3	6,9	7,3	1,4	1,6

(I) = 1. zeefanalyse zonder slijtvastheid

(II) = 2. zeefanalyse met slijtvastheid (nylonborstels)

C O N C L U S I E S

1. Vrij stromende en slijtvaste granulaten op basis van in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat, met het kenmerk, dat zij uit in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat en ten minste 5 gew.% van een homo- of copolymeer polycarbonzuur en/of een alkalimetaalzout ervan bestaan.

2. Granulaten volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de homo- of copolymere polycarbonzuren gemiddelde molecuulgewichten van 1000 tot 1,5 miljoen bezitten en de algemene structuurformule 1 bezitten, waarin X, Y en Z waterstof, methyl-, aryl-, carboxyl-, hydroxyl- of carboxymethylgroepen kunnen zijn en waarbij de hiernavolgende monomere eenheden aanwezig zijn:

a) eenheden met de formule 2, waarbij R_1 een alkylgroep met 1 tot 12 koolstofatomen of een acylgroep met 1 tot 12 koolstofatomen, eventueel met hydroxy gesubstitueerd, is,

b) eenheden met de formule 3, waarin R_2 H of CH_3 en R_3 H of alkylgroepen met 1 tot 10 koolstofatomen is, waarbij R_2 en R_3 met hydroxy gesubstitueerd kunnen zijn,

c) eenheden met de formule 4, waarbij R_4 tot R_7 waterstof of alkylgroepen zijn en R_4 tot R_7 tezamen 1 tot 20 koolstofatomen bevatten en R_4 tot R_7 met hydroxy gesubstitueerd kunnen zijn.

3. Granulaten volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de polymere carbonzuren copolymeren van maleïnezuur of maleïnezuuranhydride met methylvinylether of ethylvinylether of acrylzuur, met een gemiddeld molecuulgewicht van 12.000 tot 500.000 zijn.

4. Granulaten volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat zij mengsels van homo- of copolymere polycarbonzuren en/of de alkalimetaalzouten ervan bevatten.

5. Granulaten volgens conclusies 1 tot 4, met het kenmerk, dat zij bovendien een aminopolycarbonzuur en/of alkalimetaalzouten daarvan bevatten.

6. Granulaten volgens conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat het aminopolycarbonzuur nitrilotriazijnzuur, ethyleendiaminetetraäzijnzuur, diëthyleentriaminepentaäzijnzuur, 2-hydroxyethyl-ethyleendiaminetriazijnzuur en/of een alkalimetaalzout daarvan is.

7. Granulaten volgens conclusies 1 tot 6, gekenmerkt door een gewichtsverhouding van homo- of copolymeer polycarbonzuur en/of een alkalimetaalzout ervan tot aminopolycarbonzuur of 9:1 tot 1:9, bij voorkeur 1:1, waarbij de som van polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur ten minste 5 gew.% bedraagt.

8. Granulaten volgens conclusies 1 tot 7, met het kenmerk, dat zij een restvochtgehalte (behalve kristalwater) van niet meer dan 4 gew.% bevatten.

9. Granulaten volgens conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat zij uit 70-95 gew.% in water onoplosbaar alkalimetaalaluminiumsilicaat en 30-5 gew.% homo- of copolymeer polycarbonzuur resp. een mengsel van polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur en/of een alkalimetaalzout daarvan bestaan.

10. Werkwijze ter bereiding van granulaten op basis van in water onoplosbaar aluminiumsilicaat, met het kenmerk, dat men een alkalimetaalaluminiumsilicaatsuspensie met een polycarbonzuur resp. een mengsel van homo- of copolymeer carbonzuur en aminopolycarbonzuur en/of de alkalimetaalzouten daarvan mengt en onder verstuiving droogt.

11. Werkwijze ter bereiding van granulaten volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat men alkalimetaalaluminiumsilicaat als suspensie met een vochtgehalte van 37-45 gew.% met ten minste 5 gew.% (berekend op het alkalimetaalaluminiumsilicaatgehalte) van een homo- of copolymeer polycarbonzuur resp. een mengsel van homo- of copolymeer polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur en/of de alkalimetaalzouten daarvan mengt, het mengsel op 50-70°C verwarmt en onder verstuiving droogt.

12. Werkwijze ter bereiding van de granulaten volgens conclusies 10 en 11, met het kenmerk, dat men het homo- of copolymere polycarbonzuur resp. het mengsel van polycarbonzuur en aminopolycarbonzuur en/of de alkalimetaalzouten daarvan als geconcentreerde waterbevattende oplossing gebruikt.

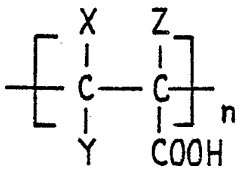
13. Werkwijze ter bereiding van de granulaten volgens conclusies 10 tot 12, met het kenmerk, dat men het suspensiemengsel eventueel met alkaliën op een pH-waarde groter dan 9 instelt.

14. Werkwijze volgens conclusies 10 tot 13, met het kenmerk, dat men de verstuivingsdroging in een verstuivingstoren met een mondstuk voor 1 stof uitvoert.

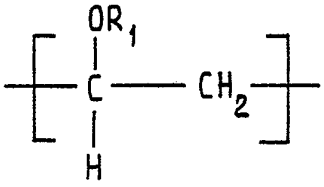
15. Toepassing van granulaten volgens conclusies 1 tot 14 als builder in was/reinigingsmiddelen, vaatwasmiddelen, textielwasmiddelen en voor het ontharden van water.

---ooo---

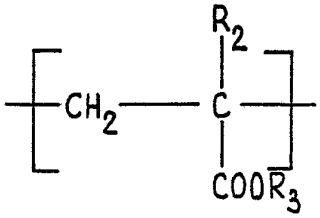
1



2



3.



4

