

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 595 919 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.08.1996 Patentblatt 1996/34

(21) Anmeldenummer: **92915813.7**

(22) Anmeldetag: **13.07.1992**

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/12, C11D 1/825**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/01590

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/02171 (04.02.1993 Gazette 1993/04)

(54) **VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON WÄSSRIGEN ZEOLITH-SUSPENSIONEN**

METHOD OF STABILIZING AQUEOUS SUSPENSIONS OF ZEOLITES

PROCEDE DE STABILISATION DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE ZEOLITES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE DK ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **22.07.1991 DE 4124247**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.1994 Patentblatt 1994/19

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **SCHMID, Karl-Heinz**
D-4020 Mettmann (DE)

- **SYLDATH, Andreas**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

- **KISCHKEL, Ditmar**
D-4019 Monheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 075 995 EP-A- 0 294 694
EP-A- 0 487 262 WO-A-85/01039
WO-A-91/14760 US-A- 4 169 075

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 135 (C-115)1982**

EP 0 595 919 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von wäßrigen Zeolith-Suspensionen durch Zusatz von Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden.

Stand der Technik

10 Zeolithe, insbesondere vom Typ Zeolith A, besitzen eine besondere Bedeutung als Gerüstsubstanzen moderner Waschmittel und haben die über Jahrzehnte hinweg verwendeten Polyphosphate weitgehend abgelöst. Ihre Vorteile liegen dabei nicht nur in einem hohen Calcium-Bindevermögen, sondern insbesondere auch in ihrer hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit [**Tens.Surf. Det., 24, 322 (1987)**].

15 Bei der Herstellung werden die Zeolithe in Form wäßriger Suspensionen erhalten, die entweder als solche gelagert und in den Handel gebracht oder aber einer Sprühtrocknung unterworfen werden können. Zeolithe besitzen eine äußerst geringe Wasserlöslichkeit, so daß Suspensionen dieser Stoffe leicht sedimentieren. Dies führt im günstigsten Fall zu einer Phasentrennung, üblicherweise scheiden sich jedoch bei Lagerung erhebliche Mengen des Feststoffs auf dem Boden der Gefäße ab, verhärten und müssen anschließend mit großem technischen Aufwand abgetrennt, zerkleinert und abermals suspendiert werden. In anderen Fällen steigt die Viskosität der Suspension so stark an, daß
20 ein Umfüllen oder Umpumpen erschwert, wenn nicht gar unmöglich wird und in jedem Fall mit erheblichen Produktverlusten verbunden ist.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, wäßrige Zeolith-Suspensionen so zu stabilisieren, daß sie über eine ausreichende Zeit lagerstabil sind und durch Rohrleitungen transportiert werden können, ohne diese zu verstopfen.

25 So wird beispielsweise in der Deutschen Patentanmeldung **DE 33 30 220 A1** vorgeschlagen, den Suspensionen 0,5 bis 5 Gew.-% einer Mischung aus Fettalkoholethoxylaten und Fettalkoholsulfaten bzw. Fettalkoholethersulfaten zuzusetzen.

In der Deutschen Patentanmeldung **DE 34 08 040 A1** wird ein Verfahren zur Stabilisierung von 65 gew.-%igen Zeolith A-Suspensionen mit Hilfe von 0,01 bis 0,25 Gew.-% Xanthangummi sowie carboxyl- oder hydroxylhaltiger Polymeren beschrieben.
30

Gemäß der Lehre der Deutschen Patentanmeldung **DE 34 23 351 A1** können Zeolith-Suspensionen auch durch Zusatz von Polyglycothern, Fettalkoholethersulfaten, Fettsäurealkanolamiden oder Fettsäuremonoglyceriden bei pH 9 bis 10 stabilisiert werden.

35 In der PCT-Anmeldung WO-85/01039 ist ein Verfahren zur Stabilisierung wäßriger Zeolith-A-Suspensionen durch Zugabe eines wasserunlöslichen Tensids vom Alkoholethoxylat-Typ und eines Hilfsmittels aus der Gruppe der anionischen Sulfattenside beschrieben.

Zur Stabilisierung von Feststoffsuspensionen kann man gemäß der US Patentschrift US 4169075 als Hilfsstoffe neben Polymeren, Phosphorsäuren bzw. -estern, Sulfonattensiden und Schichtsilikaten auch nichtionische Tenside mit einem Trübungspunkt unterhalb von 90°C, insbesondere Fettalkoholethoxylate, einsetzen.

40 Der Einsatz nichtionischer Tenside, wie beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an C9 bis C20 Fettalkohole, zusammen mit wasserlöslichen Salzen, beispielsweise Natriumcarbonat, -chlorid, -silikat oder -citrat zur Stabilisierung von Zeolith-Suspensionen ist aus den japanischen Schriften JP-A 57/061616 und JP-A 57/061615 bekannt.

45 Ferner ist aus der Literatur die Verwendung von zahlreichen weiteren Stabilisatoren, beispielsweise Polycarboxylaten mit Molgewichten oberhalb von 1500, Phosphorsäuren, Phosphorsäureestern, Alkylbenzolsulfonaten, Schichtsilikaten [**DE-OS 27 388**], Alkylphenolpolyglycothern [**DE 34 01 861 A1**], Isotridecylpolyglycothern [**DE 34 44 311 A1**] und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Oxoalkohole [**DE 37 19 042 A1**] bekannt.

50 Die Verfahren des Stands der Technik weisen jedoch Nachteile im Hinblick auf eine ausreichende Stabilisierung über einen größeren Temperaturbereich, die erforderlichen Einsatzmengen sowie die Viskosität und das rückstandsfreie Auslaufverhalten der Suspensionen auf.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Stabilisierung von wäßrigen Zeolith-Suspensionen zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

55 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung wäßriger Zeolith-Suspensionen durch Zusatz von Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für eine Glykose-Einheit, die sich von einem Zucker mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableitet, und x für eine Zahl zwischen 1 und 10 steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung der genannten Alkyl- und/oder Alkenylglykoside bzw. deren Mischungen untereinander Suspensionen von Zeolithen über einen weiten Temperaturbereich, insbesondere von 10 bis 60°C, zuverlässig stabilisieren können. Die Suspensionen weisen auch über einen längeren Zeitraum eine hohe Lagerstabilität auf, können durch Rohrleitungen gefördert werden und lassen sich bei nur geringen Produktverlusten leicht ausgießen.

Unter Zeolithen sind gegebenenfalls wasserhaltige Alkali- oder Erdalkali-Alumosilicate der allgemeinen Formel (II) zu verstehen,



in der M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall der Wertigkeit z, x für Zahlen von 1,8 bis 12 und y für Zahlen von 0 bis 8 steht [Chem.i.u.Zt., 20, 117 (1986)].

Typische Beispiele für Zeolithe, deren wäßrige Dispersionen im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens stabilisiert werden können, sind die natürlich vorkommenden Mineralien Clinoptilolith, Erionit oder Chabasit. Bevorzugt sind jedoch synthetische Zeolithe, beispielsweise

Zeolith X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] * 264 H_2O$
Zeolith Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] * 325 H_2O$
Zeolith L	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] * 22 H_2O$
Mordenit	$Na_{8,7}[(AlO_2)_{8,7}(SiO_2)_{39,3}] * 24 H_2O$

und insbesondere



Die wäßrigen Suspensionen können die Zeolithe in Mengen von 20 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden **Alkyl- und/oder Alkenylglykoside** stellen bekannte Stoffe dar. Verfahren zu ihrer Herstellung gehen beispielsweise von Glucose oder Stärke aus, die entweder direkt oder über die Zwischenstufe der Butylglykoside mit Alkoholen umgesetzt werden [US 3,547,828, US 3,839,318, DE-A-37 23 826].

Der Alkylrest R^1 in Formel (I) kann sich von primären gesättigten oder einfach ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Elaidylalkohol, Oleylalkohol, Petroselinylalkohol, Behenylalkohol oder Erucylalkohol sowie ihre technischen Gemische.

Alkyl- oder Alkenylglykoside der Formel (I), die sich in besonderer Weise für die Stabilisierung von wäßrigen Zeolith-Suspensionen eignen, können sich von Aldosen oder Ketosen ableiten. Wegen der höheren Reaktivität und der technischen Verfügbarkeit kommen primär die Glykoside der reduzierend wirkenden Saccharide und insbesondere der Glucose in Betracht. Die bevorzugt einzusetzenden Alkyl- und/oder Alkenylglykoside sind daher die Alkyl- und/oder Alkenylglucoside.

Der Index x in Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad, d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkyl- oder Alkenylglykosid eine analytische ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1 bis 3 verwendet. Besonders bevorzugt sind solche Alkyl- und/oder Alkenylglykoside, deren Oligomerisierungsgrad x kleiner als 1,5 ist und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4 liegt.

Besonders stabile Zeolith-Suspensionen werden erhalten, wenn man als Stabilisatoren Alkylglykoside der Formel (I) einsetzt, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, G für eine Glucose-Einheit und x für Zahlen von 1 bis 3 steht.

Das Einbringen der Stabilisatoren in die Suspension ist unkritisch und kann z. B. auf mechanischem Wege durch Einrühren, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen von 50°C erfolgen. Eine chemische Reaktion findet dabei nicht statt. Die Alkyl- und/oder Alkenylglykoside können den Suspensionen in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf die Suspension - zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

In einem 500 ml Becherglas wurde eine wäßrige Suspension von Zeolith A (Sasil^(R), Feststoffgehalt : 49,6 Gew.-%, Gehalt an freiem Alkali: 0,32 Gew.-%, Fa.Henkel KGaA) vorgelegt und mit jeweils 1,5 Gew.-% - bezogen auf die Suspension - der Stabilisatoren bzw. der Stabilisatormischungen - berechnet als Feststoffe - versetzt.

Eingesetzte Stabilisatoren - erfindungsgemäßes Beispiel: (30 gew.-%ige wäßrige Paste):

A C_{12/14}-Alkylglucosid auf Basis gehärtetem Kokosalkohol; Oligomerisierungsgrad x = 1,3.

Eingesetzte Stabilisatoren - Vergleichsbeispiele: (30 gew.-%ige wäßrige Pasten):

B Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid an Isotridecylalkohol

C Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid an Isotridecylalkohol

D Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 9 Mol Ethylenoxid an Isotridecylalkohol

E Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid an technischem C_{12/18}-Kokosfettalkohol (Iodzahl < 0,3).

Die Stabilität der Suspensionen wurde über einen Zeitraum von 1 bis 6 Tagen nach folgenden Kriterien beurteilt:

1) Sedimentation (Sd):

Bestimmt wurde die Höhe der über der Suspension stehenden flüssigen Phase in mm.

2) Bodensatz (Bs):

- 1 = geringer Bodensatz, keine Verhärtung
- 2 = geringer Bodensatz, leichte Verhärtung
- 3 = geringer Bodensatz, starke Verhärtung
- 4 = starker Bodensatz, keine Verhärtung
- 5 = starker Bodensatz, leichte Verhärtung
- 6 = starker Bodensatz, starke Verhärtung

3) Viskosität (Vis):

I = dünnflüssig bis VI = pastös, zäh

4) Auslauf (A):

Rückstand im Becherglas nach Dekantieren; Angabe in Gew.-% bezogen auf die Suspension.

Die Ergebnisse sind in Tab.1 und Tab.2 zusammengefaßt. Das Beispiel 1 ist erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V4 dienen zum Vergleich. Alle Prozentangaben als Gew.-%.

Tab.1:

Stabilisierung von Zeolith A-Suspensionen								
Bsp.	S	cS %	T °C	t d	Sd mm	Bs	Vis	A %
1	A	1,5	20	1	-	1	IV	18
			20	2	-	1	IV	
			20	3	-	1	IV	
			20	6	-	1	IV	
			50	6	-	1	III	

Tab.2:

Stabilisierung von Zeolith A-Suspensionen (Vergleichsversuche)								
Bsp.	S	cS %	T °C	t d	Sd mm	Bs	Vis	A %
V1	B	1,5	20	1	8	6	VI	
			20	2	8	6	VI	
			20	3	10	6	VI	
			20	6	13	6	VI	
			50	6	8	6	VI	
V2	C	1,5	20	6	2	2	III	11
			50	6	8	6	VI	
V3	D	1,5	20	6	8	6	VI	19
			50	6	3	3	II	
V4	E	1,5	20	6	8	6	VI	
			50	6	3	3	II	
<u>Legende:</u>								
S =Stabilisator (nichtionisches Tensid)								
cS =Konzentration der eingesetzten Stabilisatoren								

Patentansprüche

- Verfahren zur Stabilisierung wäßriger Zeolith-Suspensionen durch Zusatz von Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden der Formel (I),



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für eine Glykose-Einheit, die sich von einem Zucker mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableitet, und x für eine Zahl zwischen 1 und 10 steht.

- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Alkyl- und/oder Alkenylglykoside wäßrigen Suspensionen von Zeolith A mit einem Feststoffanteil von 20 bis 60 Gew.-% zusetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Alkylglykoside der Formel (I) einsetzt, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, G für eine Glucose-Einheit und x für Zahlen von 1 bis 3 steht.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Suspensionen die Alkyl- und/oder Alkenylglykoside in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Suspension - zusetzt.

Claims

- A process for stabilizing aqueous zeolite suspensions by addition of alkyl and/or alkenyl glycosides corresponding to formula (I):



in which R¹ is an alkyl and/or alkenyl radical containing 6 to 22 carbon atoms, G is a glucose unit derived from a sugar containing 5 or 6 carbon atoms and x is a number of 1 to 10.

- A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the alkyl and/or alkenyl glycosides are added to aqueous suspensions of zeolite A with solids contents of 20 to 60% by weight.
- A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** alkyl glycosides corresponding to formula (I), in

which R¹ is a linear C₁₂₋₁₈ alkyl radical, G is a glucose unit and x is a number of 1 to 3, are used.

4. A process as claimed in claims 1 to 3, **characterized in that** the alkyl and/or alkenyl glycosides are added to the suspensions in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the suspension.

Revendications

1. Procédé pour stabiliser des suspensions aqueuses de zéolithes par addition d'alkyl- et/ou d'alcénylglycosides de formule (I)



dans laquelle R¹ désigne un groupe alkyle et/ou alcényle portant 6 à 22 atomes de carbone, G une unité glycose dérivant d'un sucre portant 5 ou 6 atomes de carbone et x un nombre entre 1 et 10.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute l'alkyl- et/ou alcénylglycoside à des suspensions aqueuses de zéolithe A présentant une concentration en solides de 20 à 60 % en poids.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des alkylglycosides de formule (I) dans laquelle R¹ représente un groupe alkyle linéaire portant 12 à 18 atomes de carbone, G une unité glucose et x des nombres allant de 1 à 3.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les alkyl- et/ou alcénylglycosides sont ajoutés aux suspensions à des concentrations, rapportées à la suspension, de 0,1 à 0,5 % en poids.