

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 626 004 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

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

15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(21) Anmeldenummer: **93909530.3**

(22) Anmeldetag: **01.02.1993**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/00227

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/16159 (19.08.1993 Gazette 1993/20)

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

METHOD OF STABILIZING AQUEOUS ZEOLITE SUSPENSIONS

PROCEDE DE STABILISATION DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE ZEOLITES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES GB IT NL

(30) Priorität: **10.02.1992 DE 4203789**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.11.1994 Patentblatt 1994/48

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

(72) Erfinder:

- **KISCHKEL, Ditmar**
D-4019 Monheim 2 (DE)
- **SCHMID, Karl**
D-4020 Mettmann (DE)
- **SYLDATH, Andreas**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
- **KROHNEN, Thomas**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 294 574 **DE-A- 4 124 247**
GB-A- 2 015 488 **US-A- 4 169 075**

EP 0 626 004 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 ausgewählten Fettalkoholpolyethylenglycolethern.

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 Polyglycolethern, Fettalkoholethersulfaten, Fettsäurealkanolamiden oder Fettsäuremonoglyceriden bei pH 9 bis 10 stabilisiert werden.

35 Die Europäische Patentanmeldung EP-A 0 294 574 offenbart verfahren zur Stabilisierung Wässriger mischungen von Zeolithen durch Zusatz von nichtionischen Tensiden, dabei handelt es sich um EO-Addukte von Oxoalkoholen, die Herstellungsbedingt bis zu 25% verzweigte Spezies enthalten.

Ferner ist aus der Literatur die Verwendung von zahlreichen weiteren Stabilisatoren, beispielsweise Polycarboxylaten mit Molgewichten oberhalb von 1500, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern, Alkylbenzolsulfonaten, Schichtsilicaten [**DE-OS 27 388**], Alkylphenolpolyglycolethern [**DE 34 01 861 A1**], Isotridecylpolyglycolethern [**DE 34 44 311 A1**] und Anlagungsprodukt von Ethylenoxid an Oxoalkohole [**DE 37 19 042 A1**] bekannt.

40 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.

45 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

50 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung wäßriger Zeolith-Suspensionen durch Zusatz von Tensiden, das sich dadurch auszeichnet, daß man den Suspensionen Fettalkoholpolyethylenglycolether der Formel (I) zusetzt,



in der

55 R^1 für einen streng linearen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und

n für Zahlen von 4,2 bis 4,8

steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung der genannten ausgewählten Fettalkoholpolyethylenglycolether 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 (V) 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 $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264 H_2O$

Zeolith Y $Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 325 H_2O$

Zeolith L $K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22 H_2O$

Mordenit $Na_{8,7}[(AlO_2)_{8,7}(SiO_2)_{39,3}] \cdot 24 H_2O$

und insbesondere

Zeolith A $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$.

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

Fettalkoholpolyethylenglycolether stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die in großtechnischem Maßstab durch das an sich bekannte Verfahren der Ethoxylierung hergestellt werden.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Stabilisatoren Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 4,2 bis 4,8 Mol Ethylenoxid an technische streng lineare aliphatische Fettalkohole mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 Doppelbindung in Betracht. Typische Beispiele sind Ethylenoxidaddukte an Laurylalkohol und Myristylalkohol.

Bevorzugt sind Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I), in der R1 für einen streng linearen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen sowie n für Zahlen von 4,2 bis 4,8 steht. Die Fettalkoholpolyethylenglycolether können dabei sowohl eine konventionelle, als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen, wie sie beispielsweise erhalten wird, wenn die Ethoxylierung der Fettalkohole in Gegenwart von Hydrotalcit Katalysatoren durchgeführt wird.

Darüberhinaus können auch Fettalkoholpolyethylenglycolether eingesetzt werden, die sich nicht von den reinen Alkoholen, sondern von technischen Schnitten ableiten, wie sie beispielsweise bei der selektiven Hydrierung von Fettsäuremethylester-Fractionen auf Basis von pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen erhalten werden. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyethylenglycolether auf Basis von Kokosfettalkoholen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 4,4 Mol Ethylenoxid an einen technischen $C_{12/14}$ -Fettalkohol mit einer Iodzahl im Bereich von 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 55.

Die Fettalkoholpolyethylenglycolether können einzeln oder aber auch als Mischung eingesetzt werden. Insbesondere können auch Mischungen von Fettalkoholpolyethylenglycolethern eines höheren und/oder niedrigeren durchschnittlichen Ethoxylierungsgrades eingesetzt bzw. mitverwendet werden, wenn der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad der resultierenden Mischung innerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches von 4,2 bis 4,8 liegt.

Das Einbringen der Fettalkoholpolyethylenglycolether 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 Stabilisatoren können den Suspensionen in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf die Suspension - zugesetzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Zeolith-Suspensionen sind temperatur- und lagerstabil. Sie eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelkonzentraten.

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

Beispiele

I. Verwendete Stabilisatoren

A1 Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 4,4 Mol Ethylenoxid (EO) an einen C_{12-14} -Fettalkohol.

A2 Mischung von zwei C_{12/14}-Fettalkoholethoxylaten: 53,8 Gew.-% Addukt von durchschnittlich 4,1 Mol EO 46,2 Gew.-% Addukt von durchschnittlich 4,75 Mol EO Durchschnittlicher Ethoxylierungsgrad: 4,4

A3 Mischung von zwei C_{12/14}-Fettalkoholethoxylaten: 53,3 Gew.-% Addukt von durchschnittlich 3,7 Mol EO 46,7 Gew.-% Addukt von durchschnittlich 5,2 Mol EO Durchschnittlicher Ethoxylierungsgrad: 4,4

B1 Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 6,5 Mol Ethylenoxid (EO) an Isotridecylalkohol.

B2 Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 5,2 Mol Ethylenoxid (EO) an C₁₂₋₁₄-Kokosfettalkohol (Iodzahl < 2).

B3 Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 3,7 Mol Ethylenoxid (EO) an C₁₂₋₁₄-Kokosfettalkohol (Iodzahl < 2).

Die Stabilisatoren A1 bis A3 sind erfindungsgemäß, die Stabilisatoren B1 bis B3 dienen dem Vergleich.

II. Durchführung der Versuche

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

Die Stabilität der Suspensionen wurde über einen Zeitraum von 1 bis 6 Tagen bei einer Temperatur T von 20 und 50°C untersucht. Bestimmt wurde die Viskosität nach Brookfield sowie das Sedimentationsverhalten. Hierbei bedeuten:

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

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1:

Sedimentation von Zeolith-Suspensionen						
Bsp.	Stab.	T °C	Viskosität (mPa*s)		Sedimentation	
			1d	6d	1d	6d
1	A1	20	2.000	2.000	1	1
2	A1	50	2.000	2.000	1	2
3	A2	20	2.000	2.000	1	2
4	A2	50	2.000	2.000	1	1
5	A3	20	2.000	2.000	1	1
6	A3	50	2.000	2.000	2	4
V1	B1	20	40.000	40.000	1	2
V2	B2	20	40.000	40.000	8	8
V3	B3	20	2.000	2.000	1	1
V4	B3	50	2.000	40.000	3	8

Patentansprüche

- Verfahren zur Stabilisierung wäßriger Zeolith-Suspensionen durch Zusatz von Tensiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Suspensionen ausschließlich Fettalkoholpolyethylenglycolether der Formel (I) zusetzt,



in der R^1 für einen streng linearen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 4,2 bis 4,8 steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Fettalkoholpolyethylenglycolether wäßrigen Suspensionen von Zeolith A zusetzt, die Zeolithe in Mengen von 20 bis 60 Gew.-% aufweisen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Suspensionen die Fettalkoholpolyethylenglycolether in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Suspension - zusetzt.

Claims

1. A process for stabilizing aqueous zeolite suspensions by addition of surfactants, **characterized in that** solely fatty alcohol polyethylene glycol ethers corresponding to formula (I):



in which R^1 is a strictly linear aliphatic alkyl radical containing 12 to 14 carbon atoms and n is a number of 4.2 to 4.8, are added to the suspensions.

2. A process as claimed in claim 1, **characterised in that** the fatty alcohol polyethylene glycol ethers are added to aqueous suspensions of zeolite A containing zeolites in quantities of 20 to 60% by weight.
3. A process as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** the fatty alcohol polyethylene glycol ethers are added to the suspensions in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the suspension.

Revendications

1. Procédé pour la stabilisation de suspensions aqueuses de zéolithes par addition d'agents tensioactifs, caractérisé en ce qu'on ajoute aux suspensions exclusivement des éthers d'alcools gras-polyéthylèneglycol de formule (I)



dans laquelle R^1 représente un radical alkyle aliphatique rigoureusement linéaire contenant de 12 à 14 atomes de carbone et n représente des nombres de 4,2 à 4,8.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute les éthers d'alcools gras-polyéthylèneglycol à des suspensions aqueuses de zéolithes A, qui présentent des zéolithes dans des quantités de 20 à 60% en poids.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on ajoute aux suspensions les éthers d'alcools gras-polyéthylèneglycol dans des quantités de 0,1 à 5% en poids - rapportées à la suspension - .