



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 01 B 33/20
B 01 J 39/14
C 11 D 3/12
C 11 D 11/00

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



(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

630 322

(21) Gesuchsnummer: 1389/77

(73) Inhaber:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf-Holthausen (DE)

(22) Anmeldungsdatum: 04.02.1977

(72) Erfinder:
Dr. Hans Andree, Hilden (DE)
Dr. Dieter Jung, Hilden (DE)
Dr. Martin Bischoff, Gelsenkirchen (DE)
Dr. Jens Conrad, Hilden (DE)
Dr. Josef Huppertz, Düsseldorf-Holthausen (DE)
Dr. Günter Jakobi, Hilden (DE)
Dr. Peter Krings, Krefeld (DE)
Dr. Dieter Kühling, Monheim (DE)
Dr. Herbert Reuter, Hilden (DE)
Dr. Wolfgang Rupilius, Düsseldorf 13 (DE)
Dr. Horst Rutzen, Langenfeld (DE)
Dr. Harald Schnegelberger, Leichlingen (DE)

(30) Priorität(en): 06.02.1976 AT 841/76

(24) Patent erteilt: 15.06.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1982

(74) Vertreter:
Kirker & Cie, Genève

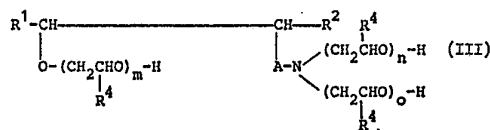
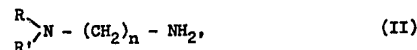
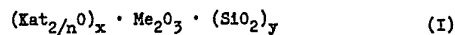
(54) **Stabile Suspensionen wasserunlöslicher, zum Binden von Calciumionen befähigter Silikate und deren Verwendung zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.**

(57) Die in einem wässrigen Medium, in einer Menge von 20-55 Gew.-% suspendierten Silikate entsprechen der Formel I. Die in den Formeln verwendeten Symbole sind in den Ansprüchen definiert.

Die Suspension wird zur Herstellung pulverförmiger, schüttfähiger Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikaten, eingesetzt.

Ferner enthält die Suspension 0,2 bis 5,0 Gew.-% eines Dispergiermittels, das sie für eine lange Zeit stabil und pumpbar hält. Dieses Dispergiermittel ist mindestens eine Verbindung aus der folgenden Gruppe:

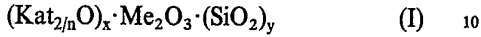
1. die Anlagerungsprodukte von 1-3 Mol Äthylenoxid oder Propylenoxid, oder von 0,5-3 Mol Glycid an 1 Mol eines N-monosubstituierten N-(Alkyl- oder Alkenyl)-alkandiamins mit 8-24 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkenylgruppe und 2-6 Kohlenstoffatomen im Alkandiamin;
2. die Additionsprodukte aus 0,5-3 Mol Äthylenoxid, Propylenoxid oder Glycid und 1 Mol einer Verbindung erhalten durch Umsetzung von ε-Caprolactam mit einem N-mono- oder -disubstituierten Alkandiamin der Formel II, wobei das molare Verhältnis N-substituiertes Alkandiamin: ε-Caprolactam 1:1 bis 1:10 beträgt,
3. die Hydroxyalkylamine der Formel III, und
4. die Addukte aus 1 Mol Äthylenglykol und 1 Mol eines end- oder innenständigen C₈-C₂₂-Epoxyalkans und deren Anlagerungsprodukte mit 1-6 Mol Äthylenoxid.



PATENTANSPRÜCHE

1. Stabile, pumppfähige, wässrige Suspension von wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikaten, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Suspension

A) 20-55 Gew.-% zum Binden von Calcium befähigte, feinverteilte, gebundenes Wasser enthaltende, wasserunlösliche Silikate, deren wasserfreier Anteil der allgemeinen Formel



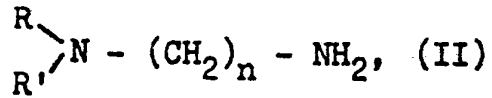
entspricht, in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7-1,5, Me Aluminium oder Bor und y eine Zahl von 0,8-6 bedeuten, und

B) 0,2-5,0 Gew.-% wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe der folgenden Substanzklassen als Dispergiemittel enthält:

B1. die Anlagerungsprodukte von 1-3 Mol Äthylenoxid oder Propylenoxid, oder von 0,5-3 Mol Glycid an 1 Mol eines N-monosubstituierten N-(Alkyl- oder Alkenyl)-alkandi-

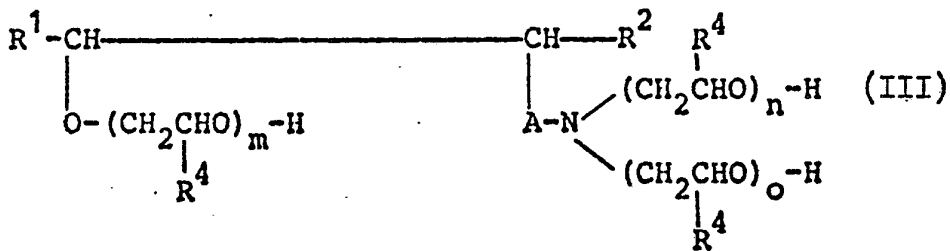
amins mit 8-24 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkenylgruppe und 2-6 Kohlenstoffatomen im Alkandiamin;

B2. die Additionsprodukte aus 0,5-3 Mol Äthylenoxid, Propylenoxid oder Glycid und 1 Mol einer Verbindung erhalten durch Umsetzung von ε-Caprolactam mit einem N-mono- oder -disubstituierten Alkandiamin der allgemeinen Formel II



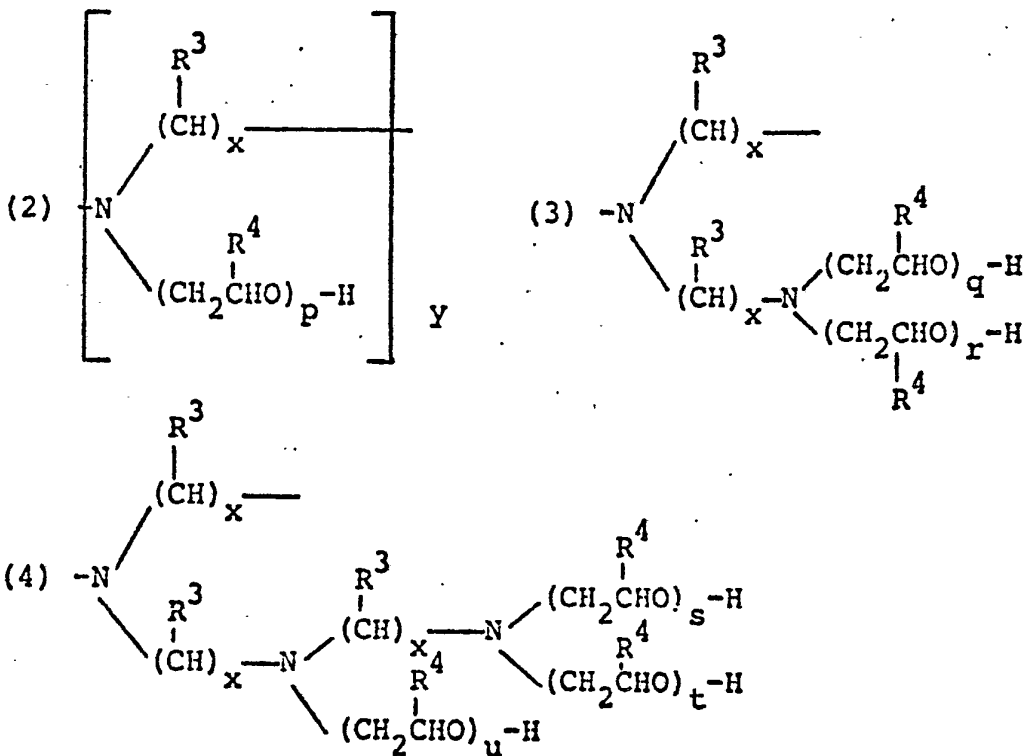
in der R einen gerad- oder verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-18 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen darstellen, n eine ganze Zahl von 2-6 bedeutet, und das molare Verhältnis N-substituiertes Alkandiamin : ε-Caprolactam 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt,

B3. die Hydroxyalkylamine der Formel III



in der R¹ eine Alkylgruppe mit 1-16 Kohlenstoffatomen, R² Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-16 Kohlenstoffatomen darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen R¹ und R² im Bereich von 6-20 liegt, und im Falle R² = H die Alkylgruppe R¹ 6-16 Kohlenstoffatome

besitzt, R⁴ Wasserstoff oder Methyl, und m, n und o die Zahlenwerte 0 oder 1-3 bedeuten, und das Symbol A für: (1) eine einfache C-N-Valenz oder für eine der Gruppen (2), (3) und (4) steht



mit den Bedeutungen R³ = H und/oder CH₃, x = 2-6, y = 1-3, und p, q, r, s, t, u jeweils für 0 oder 1-3 stehen, mit der Massgabe, dass die Summe aller vorhandenen Indexzah-

len m bis u mindestens 1 ist und dass in jeder Polyalkylenoxy-Gruppierung -(CH₂-CHR⁴-O)- der Substituent R⁴ einheitlich oder gemischt Wasserstoff oder Methyl be-

Summe der Indexzahlen m bis o maximal die Zahl 5 ist, vorliegt.

15. Suspension nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hydroxyalkylamin der Formel IIIc, in der R⁴ Wasserstoff bedeutet, vorliegt.

16. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B das Addukt aus 1 Mol eines innenständigen C₁₀-C₁₈-Epoxyalkans und 1 Mol Äthylenglykol, oder dessen Anlagerungsprodukt mit 1-3 Mol Äthylenoxid vorliegt.

17. Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikaten, bei welchem man von einer wässrigen, fließfähigen Vormischung einzelner Bestandteile des Mittels ausgehend ein schüttfähiges Produkt herstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Silikate in Form der wässrigen Suspension nach Anspruch 1 einsetzt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 16 mit wenigstens einem weiteren, waschend, bleichend oder reinigend wirkenden Bestandteil des herzustellenden Mittels vermischt und das Gemisch anschliessend in ein pulverförmiges Produkt überführt.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass man die Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 16, gegebenenfalls nach Zusatz weiterer Bestandteile der herzustellenden Mittel, durch Zerstäubungstrocknung in ein pulverförmiges Produkt überführt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die für die Zerstäubungstrocknung geeignete wässrige Vormischung aus der Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 16 unter Zusatz von Tensiden, Waschalkalien und gegebenenfalls anorganischen und/oder organischen wasserlöslichen calciumbindenden Gerüstsubstanzen und anderen Hilfsstoffen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Wassermengen, herstellt und in ein pulverförmiges Produkt der folgenden Zusammensetzung überführt:

8-25 Gew.-% einer Tensidkomponente bestehend aus 1 Gewichtsteil nichtionischer Tenside vom Typ der (C₈-C₂₀)-Alkyl- oder -Alkenyl-polyoxyäthylenglykol-monoäther, und 0-6 Gewichtsteilen zwitterionischer und/oder Sulfonat- und/oder Sulfattenside, vorzugsweise 1 Gewichtsteil der nichtionischen Tenside und 0,1-4 Gewichtsteile Sulfonat- und/oder Sulfattenside,

0,5-3 Gew.-% wenigstens eines Dispergiermittels B1 bis B4 gemäss Anspruch 1,

10-35, vorzugsweise 12 bis 30 Gew.-% des wasserunlöslichen Silikats A gemäss Anspruch 1, insbesondere eines kristallinen Natriumaluminiumsilikats mit einem Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g,

0-35, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% eines wasserlöslichen anorganischen und/oder organischen Komplexbildners für Calciumionen,

5-50 Gew.-% nichtkomplexbildende Gerüstsubstanzen, insbesondere Waschalkalien und/oder Natriumsulfat, und andere, in geringen Mengen zugesetzte Hilfsstoffe.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die resultierende Zusammensetzung einen zusätzlichen Gehalt an 0,2 bis 1,5 Gew.-% eines nichttensidartigen Schauminhibitors oder 2 bis 8 Gew.-% einer Seife, oder einer Mischung aus dem nichttensidartigen Schauminhibitor und der Seife in einer Menge von 0,2 bis 8 Gew.-% aufweist.

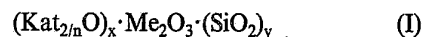
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass man in der wässrigen Vormischung gegebenenfalls nach einem Zusatz von 0,2 bis 0,4 Gewichtsteile eines hitzeinstabilen Bleichmittels, insbesondere Natriumperborat, auf 1 Gewichtsteil der im Anspruch 20 oder 21 ge-

nannten Zusammensetzung den Anteil von phosphorhaltigen anorganischen und organischen Komplexbildnern so bemisst, dass der rechnerische Phosphorgehalt im resultierenden Wasch- und Reinigungsmittel nicht über 6 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 3 Gew.-% liegt.

10

Eines der aktuellsten Probleme der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie ist der teilweise oder vollständige Ersatz der bis jetzt noch verwandten, Calcium komplex bindenden Phosphate durch andere Substanzen. In der Literatur, beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 2 412 837, sind Verfahren zum Waschen und Reinigen von festen Materialien, insbesondere von Textilien, sowie für die Durchführung der Verfahren geeignete Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, bei welchen die Rolle der Calcium komplex bindenden Phosphate ganz oder teilweise von zum Binden von Calcium befähigten, feinverteilten, im allgemeinen gebundenes Wasser enthaltenden, wasserunlöslichen Bor- oder Aluminiumsilikaten übernommen wird.

25 Es handelt sich dabei um Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7-1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8-6, vorzugsweise von 1,3-4, bedeuten.

Als Kation kommt bevorzugt Natrium in Frage, es kann aber auch durch Lithium, Kalium, Ammonium oder Magnesium sowie durch die Kationen wasserlöslicher organischer Basen ersetzt sein, z. B. durch solche von primären, sekundären oder tertiären Aminen bzw. Alkylolaminen mit höchstens 2 C-Atomen pro Alkylrest bzw. höchstens 3 C-Atomen pro Alkylolrest.

40 Die oben definierten, zum Binden von Calcium befähigten Verbindungen werden im folgenden der Einfachheit halber als «Aluminiumsilikate» bezeichnet. Dies gilt insbesondere auch für die bevorzugt zu verwendenden Natriumaluminiumsilikate; alle für deren erfindungsgemässe Verwendung gemachten Angaben und sämtliche Angaben über deren Herstellung und Eigenschaften gelten entsprechend für die Gesamtheit aller oben definierten Verbindungen.

Die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln besonders geeigneten Aluminiumsilikate besitzen ein Calciumbindevermögen von vorzugsweise 50 bis 200 mg CaO/g des wasserfreien Aluminiumsilikats. Wenn im folgenden auf wasserfreies Aluminiumsilikat Bezug genommen wird, so ist damit der Zustand der Aluminiumsilikate gemeint, der nach einstündigem Trocknen bei 800 °C erreicht wird. Bei dieser Trocknung wird das anhaftende und das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, in denen neben üblichen Bestandteilen derartiger Mittel die oben definierten Aluminiumsilikate vorliegen, wird vorteilhaft von Aluminiumsilikaten ausgegangen, die feucht sind, beispielsweise noch von ihrer Herstellung her. Man vermischt dabei die feuchten Verbindungen wenigstens mit einem Teil der übrigen Bestandteile des herzustellenden Mittels und überführt das Gemisch in das fertige Wasch- oder Reinigungsmittel als Endprodukt, beispielsweise in ein schüttfähiges Produkt.

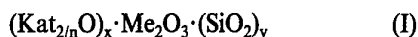
Im Rahmen des vorstehend skizzierten Herstellungsverfahrens für Wasch- oder Reinigungsmittel werden die Alu-

miniumsilikate beispielsweise als wässrige Suspensionen oder als feuchte Filterkuchen angeliefert bzw. eingesetzt. Dabei wären gewisse Verbesserungen der Suspensionseigenschaften – z. B. der Suspensionsstabilität und der Pumpbarkeit – der in wässriger Phase dispergierten Aluminiumsilikate noch erwünscht.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Verbindungen in ganz besonderem Masse die Fähigkeit besitzen, Suspensionen der obengenannten calciumbindenden Aluminiumsilikate so zu stabilisieren, dass diese selbst bei hohem Feststoffgehalt lange Zeit, gewünschtenfalls sogar praktisch unbegrenzt, stabil und auch nach langem Stehen noch einwandfrei pumpbar sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass es bestimmte Verbindungen gibt, die in der Lage sind, sogar feuchte Aluminiumsilikate, die einen Wassergehalt von 70% und weniger aufweisen, praktisch unabhängig von ihrer Standzeit pumpbar zu halten, was bisher nicht möglich war. Bei sämtlichen Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprozente.

Gegenstand der Erfindung sind stabile, pumpfähige, als Vorratssuspension geeignete wässrige Suspensionen von wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikaten, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Suspension

A) 20–55 Gew.-% zum Binden von Calcium befähigte, feinverteilte, gebundenes Wasser enthaltende, wasserunlösliche Silikate, deren wasserfreier Anteil der allgemeinen Formel



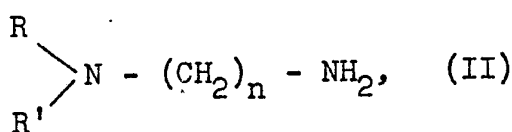
entspricht, in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kat-

ion der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7–1,5, Me Aluminium oder Bor und y eine Zahl von 0,8–6, vorzugsweise von 1,3–4 bedeuten, und

B) 0,2–5,0 Gew.-% wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe der folgenden Substanzklassen als Dispergiermittel enthalten:

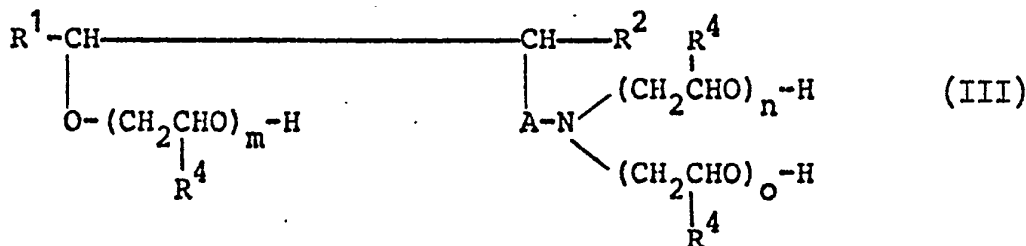
B1. die Anlagerungsprodukte von 1–3 Mol Äthylenoxid oder Propylenoxid, oder von 0,5–3 Mol Glycid an 1 Mol eines N-monosubstituierten N-(Alkyl- oder Alkenyl)-alkandiamins mit 8–24 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkenylgruppe und 2–6 Kohlenstoffatomen im Alkandiamin;

B2. die Additionsprodukte aus 0,5–3 Mol Äthylenoxid, Propylenoxid oder Glycid und 1 Mol einer Verbindung, erhalten durch Umsetzung von ε-Caprolactam mit einem N-mono- oder -disubstituierten Alkandiamin der allgemeinen Formel II



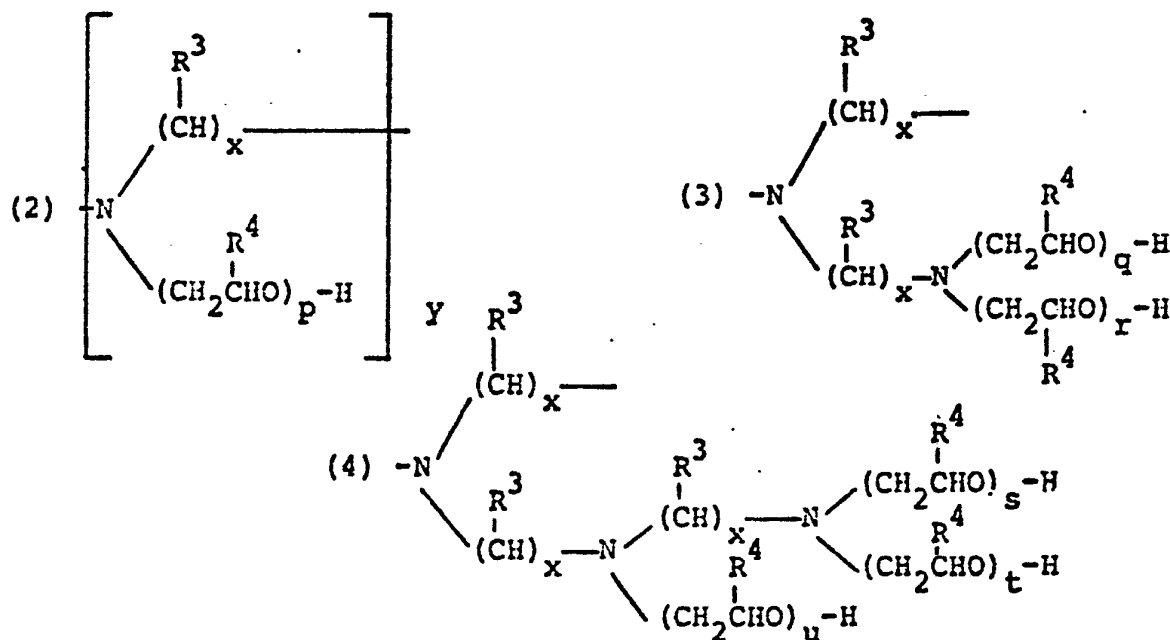
in der R einen gerad- oder verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8–18 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen darstellen, n eine ganze Zahl von 2–6, vorzugsweise 3 bedeutet und das molare Verhältnis N-substituiertes Alkandiamin : ε-Caprolactam 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt;

B3. die Hydroxyalkylamine der Formel III



in der R¹ eine Alkylgruppe mit 1–16 Kohlenstoffatomen, R² Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–16 Kohlenstoffatomen darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen R¹ und R² im Bereich von 6–20, vorzugsweise 8–18 liegt, und im Falle R² = H die Alkylgruppe R¹ 6–16

Kohlenstoffatome besitzt, R⁴ Wasserstoff oder Methyl, und m, n und o die Zahlenwerte 0 oder 1–3 bedeuten, und das Symbol A für: (1) eine einfache C-N-Valenz, oder für eine der Gruppen (2), (3) und (4)



mit den Bedeutungen $R^3 = H$ und/oder CH_3 , $x = 2-6$, $y = 1-3$, und p, q, r, s, t, u jeweils 0 oder 1-3, steht, mit der Massgabe, dass die Summe aller vorhandenen Indexzahlen m bis u mindestens 1 ist, und dass in jeder Polyalkylenoxy-Gruppierung $-(CH_2-CHR^4-O)-$ der Substituent R^4 einheitlich oder gemischt Wasserstoff oder Methyl bedeuten kann, und für den Fall, dass R^4 einheitlich Methyl bedeutet, die Summe aller vorhandenen Indexzahlen m bis u maximal die Zahl 5, vorzugsweise die Zahl 1 oder 2 ist; und

B4. die Addukte aus 1 Mol Äthylenglykol und 1 Mol eines end- oder innenständigen C_8-C_{22} -Epoxyalkans und deren Anlagerungsprodukte mit 1-6 Mol Äthylenoxid.

Der pH-Wert der Suspension liegt im allgemeinen zwischen etwa 7 und 12, vorzugsweise zwischen 8,5 und 11,5, und meist unter 11.

Die vorstehend genannten Verbindungen sind die wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemässen Suspensionen. Es können jedoch auch weitere Bestandteile enthalten sein, so z. B. sogenannte Lösungsvermittler, d. h. Verbindungen, die die Löslichkeit der zugesetzten Dispergiermittel in der wässrigen Phase verbessern. Ein Zusatz von lösungsvermittelnden Substanzen ist im allgemeinen nicht erforderlich, kann jedoch angezeigt sein, wenn die Einsatzkonzentration eines in Wasser nur wenig löslichen Stabilisierungsmittels gemäss B 1-4 höher ist als etwa 1%. Der Anteil des Lösungsvermittlers an der Gesamtsuspension kann beispielsweise in der gleichen Grössenordnung wie der Anteil des Stabilisierungsmittels liegen. Als Lösungsvermittler geeignete Verbindungen sind der Fachwelt allgemein bekannt; dazu gehören Lösungsmittel wie z. B. Dimethylsulfoxid und hydrotope Mittel wie beispielsweise Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, bzw. deren wasserlöslichen Salze; auch Octylsulfat ist geeignet.

Bei sämtlichen Angaben zur «Konzentration der Aluminiumsilikate», zum «Feststoffgehalt» oder zum Gehalt an «Aktivsubstanz» (= AS) wird auf den Zustand der Aluminiumsilikate Bezug genommen, der nach einstündigem Trocknen bei 800 °C erreicht wird. Bei dieser Trocknung wird das anhaftende und das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt.

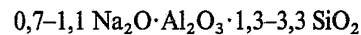
Es werden nun die oben genannten Komponenten A und B näher beschrieben:

Bei den einzusetzenden Aluminiumsilikaten der Komponente A kann es sich um amorphe oder um kristalline Produkte handeln, wobei selbstverständlich auch Mischungen von amorphen und kristallinen Produkten und auch teilkristalline Produkte einsetzbar sind. Die Aluminiumsilikate können natürlich vorkommende oder aber synthetisch hergestellte Produkte sein, wobei die synthetisch hergestellten Produkte bevorzugt sind.

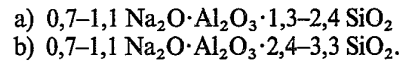
Die Herstellung kann z. B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser erfolgen. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus $Al(OH)_3$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. -aluminatlösungen Aluminiumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Aluminiumsilikate, die im Gegensatz zu den Schichtstruktursilikaten wie Montmorillonit eine Raumgitterstruktur aufweisen.

Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100-200 mg CaO/g AS, meist bei etwa 100-180 mg CaO/g AS liegende Calcium-

bindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



Diese Summenformel umfasst zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen (bzw. deren nichtkristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:



Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wässriger Suspension vorliegende, amorphe oder kristalline Aluminiumsilikat lässt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50-400 °C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Derart hohe Trocknungstemperaturen sind im allgemeinen nicht zu empfehlen; zweckmässigerweise geht man nicht über 200 °C hinaus, wenn das Aluminiumsilikat für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen ist. Die Aluminiumsilikate brauchen jedoch nach ihrer Herstellung zur Bereitung einer erfindungsgemässen Suspension überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann – und dies ist besonders vorteilhaft – ein von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden. Es lassen sich jedoch auch bei mittleren Temperaturen, beispielsweise bei 80-200 °C, bis zur Entfernung des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Aluminiumsilikate zur Bereitung erfindungsgemässer Suspensionen verwenden.

Die Teilchengrösse der einzelnen Aluminiumsilikatpartikel kann verschieden sein und z. B. im Bereich zwischen 0,1 μ und 0,1 mm liegen. Diese Angabe bezieht sich auf die Primärteilchengrösse, d. h. die Grösse der bei der Fällung und gegebenenfalls der anschliessenden Kristallisation anfallenden Teilchen. Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Grösse von 10 bis 0,01 μ , insbesondere von 8 bis 0,1 μ bestehen. Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmesser oberhalb von 30 μ . Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration der Primärteilchen zu grösseren Gebilden entstanden sind, bezeichnet. Am wichtigsten ist der Bereich zwischen etwa 1 und 10 μ . Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu grösseren Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungsgemässen Suspensionen besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, dass bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbunden wird.

Es folgt nunmehr eine nähere Beschreibung der Verbindungen, die erfindungsgemäss als Komponente B eingesetzt werden:

Bei den als Substanzklasse B1 bezeichneten Anlagerungsprodukten von 1-3 Mol Äthylenoxid oder Propylenoxid bzw. 0,5-3 Mol Glycid an 1 Mol eines N-Monosubstituierten N-(Alkyl/Alkenyl)-alkandiamins handelt es sich um an sich bekannte Produkte, die man erhielt, indem man ein mit einer Alkyl- oder Alkenylgruppe N-substituiertes Alkandiamin wie z. B. Äthandiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin oder 1,6-Hexandiamin mit dem entsprechenden Alkylenoxid in Abwesenheit eines Katalysators umsetzte (vgl. Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», 4. Auflage, XI/1, S. 311-314 (1957)

oder US-Patentschrift 2 695 314). Anstelle der Bezeichnung «Alkandiamin» ist auch die Bezeichnung «Alkylendiamin», d.h. die Bezeichnungen Äthylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin usw. gebräuchlich, wobei im Falle des Propylendiamins zwischen dem 1,2- und dem 1,3-Derivat zu unterscheiden ist. Bevorzugt im vorliegenden Fall sind die Alkoxylierungsprodukte eines N-monosubstituierten Alkyl- oder Alkenyl-1,3-propylendiamins. Bei der Umsetzung mit 3 Mol oder weniger als 3 Mol Alkylenoxid entstehen durch die Reaktion der insgesamt vorhandenen 3 Wasserstoffatome an den beiden Aminogruppen die entsprechenden N-(2-Hydroxyalkyl)-Derivate. Die Bildung von Polyalkylenglykol-ätherketten findet unter den Reaktionsbedingungen praktisch nicht statt.

Die Alkyl- bzw. Alkenylgruppen der Verbindungen gemäss B1 weisen 8–24, vorzugsweise 12–18 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt handelt es sich hier um die geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Gruppen, wie z. B. der Lauryl-, Myristyl-, Palmityl-, Palmitoleyl-, Stearyl-, Oleyl-, Behenyl- usw. -gruppe. In der Praxis werden Verbindungen mit bestimmten Kettenlängenbereichen dieser Gruppen, wie sie bei der Aufarbeitung von natürlichen Fettsäuregemischen und deren Hydrierungsprodukten erhalten werden, bevorzugt. Anstelle der Fettamine aus natürlichen Quellen können als Ausgangsmaterial aber auch andere primäre Amine mit einem entsprechenden Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise die durch Nitrierung von geradkettigen Paraffinen über die zunächst entstehenden nichtendständigen Nitroparaffine erhältlichen primären Alkylamine eingesetzt werden. Typische Vertreter der Substanzklasse B1 sind beispielsweise die Verbindungen N-Dodecyl-1,3-propandiamin + 1 ÄO, N-Dodecyl-1,3-propandiamin + 2 ÄO, N-Kokosalkyl-1,3-propandiamin + 1 PO, N-Kokosalkyl-1,3-propandiamin + 2 PO, N-Talgalkyl-1,3-propandiamin + 3 ÄO und N-Tetradecyl-1,2-äthandiamin + 2 ÄO (ÄO = Äthylenoxid, PO = Propylenoxid); N-Kokosalkyl-1,3-propandiamin + 1-Glycid.

Bei den Dispergier- bzw. Stabilisierungsmitteln der Substanzklasse B2 handelt es sich insbesondere um die aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 347 932 bekannten Verbindungen, die man zunächst durch Umsetzung eines durch Alkyl- oder Alkenylgruppen N-mono- oder disubstituierten Alkandiamins der oben angegebenen Formel II und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 3 und anschliessender Alkoxylierung dieses ersten Umsetzungsproduktes mit 0,5–3 Mol Äthylenoxid, Propylenoxid oder Glycid erhielt.

Von den substituierten Alkandiaminen der Formel II kommen als Ausgangsmaterial beispielsweise die Verbindungen N-Dodecyl-1,2-äthandiamin, N-Dodecyl-N-äthyl-1,3-propandiamin, N-Decyl-1,3-propandiamin, N-Decyl-1,4-butandiamin, N-Tetradecyl-1,6-hexandiamin, N-Kokosalkyl-1,3-propandiamin, N-Talgalkyl-1,3-propandiamin usw. in Betracht. Als erfindungsgemäss besonders brauchbare Produkte der Substanzklasse B2 sind beispielsweise zu nennen: Die Umsetzungsprodukte aus N-Dodecyl-1,3-propandiamin + ϵ -Caprolactam

(1 : 2) + 1 ÄO, bzw. + 2 ÄO, bzw. + 3 ÄO; N-Kokosalkyl-1,3-propandiamin + ϵ -Caprolactam (1 : 2) + 2 ÄO, N-Kokosalkyl-1,3-propandiamin + ϵ -Caprolactam (1 : 3) + 1 ÄO, N-Talgalkyl-1,3-propandiamin + ϵ -Caprolactam (1 : 3) + 1 ÄO.

Die als Substanzklasse B3 erfindungsgemäss verwendeten Hydroxyalkylamine der Formel III betreffen Verbindungen, die in 1- oder 2stufiger Reaktion aus endständigen oder innenständigen Epoxyalkanen hergestellt wurden, indem man zunächst mit einem Mono- oder Diäthanolamin bzw. mit einem Mono- oder Diisopropanolamin, mit Am-

moniak, einem Alkylendiamin, Polyalkylenpolyamin oder Hydroxyalkylpolyamin umsetzte und zum Teil anschliessend diese Additionsprodukte in zweiter Stufe äthoxylierte und/oder propoxylierte. Bevorzugt sind äthoxylierte Produkte, d.h. solche Verbindungen der Formel III, in denen R⁴ Wasserstoff bedeutet.

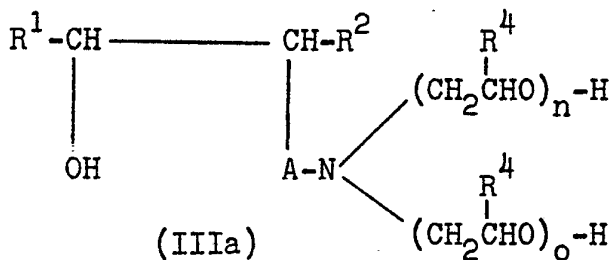
Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Epoxyalkane werden in an sich bekannter Weise aus den entsprechenden Olefinen bzw. Olefingemischen erhalten. Die innenständigen Epoxyalkane erhält man beispielsweise durch Epoxidierung von Olefingemischen, die durch katalytische Dehydrierung oder durch Chlorierung/Dehydrochlorierung von linearen Paraffinen und selektiver Extraktion der Monoolefine erhalten wurden. Monoolefine mit innenständiger Doppelbindung können auch durch Isomerisierung von α -Olefinen hergestellt werden.

Zu den α oder 1,2-Epoxyalkanen kommt man über α -Monoolefine, die beispielsweise durch Polymerisation von Äthylen mit organischen Aluminiumverbindungen als Katalysatoren oder durch thermisches Cracken von Paraffinwachs erhalten werden. Bevorzugt wurden endständige Monoolefine mit Kettenlängen des Bereichs C₁₂–C₁₈ für die Herstellung der Hydroxyalkylamine der Formel III eingesetzt.

Bevorzugt eingesetzte innenständige Monoolefine einer C₁₁–C₁₄-Fraktion und einer C₁₅–C₁₈-Fraktion hatten die folgende Kettenlängenverteilung:

C ₁₁ –C ₁₄ -Fraktion:	C ₁₁ -Olefine ca. 22 Gew.-%
	C ₁₂ -Olefine ca. 30 Gew.-%
	C ₁₃ -Olefine ca. 26 Gew.-%
	C ₁₄ -Olefine ca. 22 Gew.-%
C ₁₅ –C ₁₈ -Fraktion:	C ₁₅ -Olefine ca. 26 Gew.-%
	C ₁₆ -Olefine ca. 35 Gew.-%
	C ₁₇ -Olefine ca. 32 Gew.-%
	C ₁₈ -Olefine ca. 7 Gew.-%

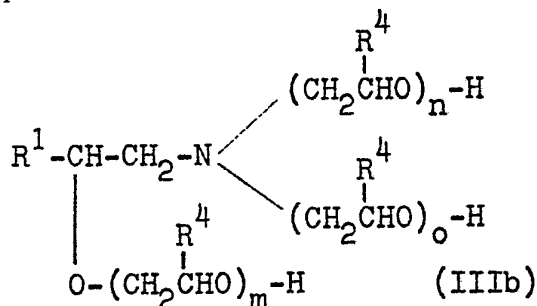
Bei den Hydroxyalkylaminen der Formel III, die Derivate von Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen oder Hydroxyalkylpolyaminen darstellen, handelt es sich um die Umsetzungsprodukte der end- bzw. innenständigen Epoxyalkane mit z. B. Äthylendiamin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, bzw. Diäthylentriamin und Triäthylentetramin, bzw. Hydroxyäthyl- oder Hydroxyisopropyläthylendiamin. Derartige Hydroxyalkylamine werden durch die Formel IIIa repräsentiert:



in der R¹ eine Alkylgruppe mit 1–16 Kohlenstoffatomen, R² Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome in R¹ und R² im Bereich von 6–20, vorzugsweise 8–18 liegt, und im Falle R² = H die Alkylgruppe R¹ 6–16 Kohlenstoffatome besitzt, R⁴ Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff, bedeutet, A für eine der oben definierten Gruppen (2), (3) und (4) steht, und die Indexzahlen n und o sowie p bis u in A den Wert 0 oder 1 bedeuten.

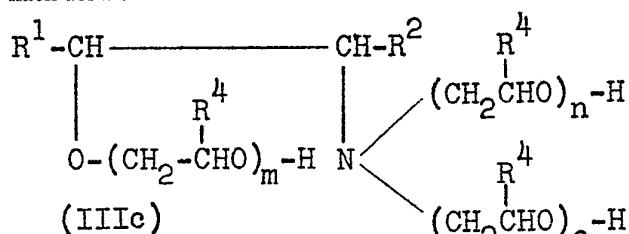
Diese Additionsprodukte können noch in zweiter Stufe mit einem C₂- oder C₃-Alkylenoxid, vorzugsweise mit Äthylenoxid, umgesetzt sein.

Bei den Hydroxyalkylaminen der Formel III, die sich von endständigen Epoxyalkanen $R^2 = H$ ableiten und bei denen das Symbol A eine einfache C-N-Valenz bedeutet, handelt es sich um Verbindungen, die durch Umsetzung der endständigen Epoxyalkane mit Mono- oder Diäthanolamin, bzw. mit Mono- oder Diisopropanolamin oder den entsprechenden längerkettigen Polyoxyalkylenglykolaminen und gegebenenfalls anschliessender Äthoxylierung und/oder Propoxylierung erhalten wurden. Diese Hydroxyalkylamine entsprechen demnach der Formel IIIb



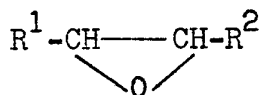
in der R^1 eine Alkylgruppe mit 6–16 Kohlenstoffatomen, R^4 Wasserstoff oder Methyl, m den Zahlenwert 0 oder 1–3, und n und o jeweils die Zahlenwerte 0 oder 1–3, wobei die Summe von n + o wenigstens = 1 ist, bedeuten.

Bei den entsprechenden Derivaten der innenständigen Epoxyalkane werden von der Formel III, wenn A eine einfache Valenz bedeutet, insbesondere die in einstufiger Reaktion durch Addition der von Äthylenoxid oder Propylenoxid abstammenden Mono- oder Dialkanolamine bzw. der Mono- oder Bis-hydroxyalkoxyalkylamine, bzw. der Mono- oder Bis-hydroxyalkoxyalkoxyalkylamine oder von Ammoniak erhältlichen Verbindungen umfasst. Diese Addukte können zusätzlich noch äthoxyliert oder propoxyliert sein. Die resultierenden Hydroxyalkylamine entsprechen demnach der Formel IIIc

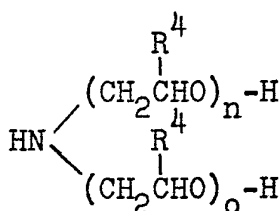


in der R^1 und R^2 Alkylgruppen mit 1–16 Kohlenstoffatomen darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 im Bereich von 6–20, vorzugsweise 8–18 liegt, R^4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und in der m, n und o die Zahlenwerte 0 oder 1–3, vorzugsweise m den Zahlenwert 0 und die Summe von n + o wenigstens den Zahlenwert 1, insbesondere einen Zahlenwert zwischen 2 und 5 bedeuten.

Zu den Produkten der Formel IIIc mit der Bedeutung m = 0 gelangt man entweder durch Umsetzung des Epoxyalkans



mit dem primären oder sekundären Amin



wobei die Substituenten und Indexzahlen in diesen Formeln dieselben Bedeutungen wie in Formel IIIc haben, oder auch durch Äthoxylierung oder Propoxylierung der in erster Stufe aus dem Epoxyalkan mit Mono- oder Dialkanolamin hergestellten Addukte unter alkalischen Bedingungen, wobei die Alkoxylierung nicht am β -ständigen Hydroxyl erfolgt. Produkte mit $R^4 =$ Wasserstoff sind bevorzugt.

Die Hydroxyalkylamine der Formel III (bzw. der Formeln IIIa, IIIb und IIIc) stellen aufgrund ihrer Struktur und ihrer Bildungsweise in der Regel Gemische dar. So ist bei den Derivaten innenständiger Epoxyalkane die Position der vicinalen Substituenten über die ganze Kette verteilt, wobei die Epoxyalkane auch noch meist Fraktionen eines bestimmten Kettenlängenbereichs sind. Weiter entstehen bei der Umsetzung der Epoxyalkane mit den Polyaminen deshalb Gemische, weil diese Polyamine mit einer ihrer primären oder sekundären Aminogruppen reagieren können. Schliesslich führt auch die Alkoxylierung zwangsläufig zu Produktgemischen.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäss solche Hydroxyalkylamine der Formel III verwendet, deren Trübungspunkt in Wasser – bestimmt nach DIN 53 917 – unterhalb von 50 °C liegt. Hydroxyalkylamine der Formel III mit dieser Eigenschaft liegen vor, wenn in dieser Formel die Summe der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen R^1 und R^2 und die Zahlenwerte für die Indexzahlen m, n und o sowie p bis u entsprechend bemessen sind. Dabei gilt, dass die Vergrößerung der Summe der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 , d.h. die Vergrößerung der Alkylgruppen bei gegebenen Indexzahlen m bis u zu einer Erniedrigung des Trübungspunktes, und grössere Zahlenwerte für m bis u, d.h. eine Erhöhung der Zahl der Propylen- und insbesondere der Äthylenglykoläthergruppen, zu einer Erhöhung des Trübungspunktes führen.

Bei schwerlöslichen Substanzen der Formel III, d.h. solchen, die einen Trübungspunkt in Wasser unter 20 °C besitzen, wird die Messung in wässrigem Butyldiglykol nach DIN 53 917 durchgeführt.

Erfindungsgemäss brauchbare Dispergiermittel der Substanzklasse B3 sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte aus: einem innenständigen C_{11} – C_{14} -Epoxyalkan mit Diäthanolamin, einem 1,2-Epoxy- C_{12} / C_{14} -Alkan mit Diäthanolamin, bzw. mit Monoäthanolamin, C_{14} – C_{16} -1,2-Epoxyalkan mit Diäthanolamin, C_{12} – C_{14} -1,2-Epoxyalkan mit Diäthanolamin, die mit jeweils 2 Mol Äthylenoxid äthoxylierten Addukte von C_{12} -1,2-Epoxyalkan mit Diäthanolamin, bzw. C_{16} -1,2-Epoxyalkan mit Diäthanolamin; die Umsetzungsprodukte aus innenständigem C_{11} – C_{14} -Epoxyalkan und Diäthanolamin, zusätzlich äthoxyliert mit 1 Mol Äthylenoxid bzw. mit 2 Mol Äthylenoxid, bzw. mit 1 Mol Propylenoxid, bzw. mit 2 Mol Propylenoxid; das Umsetzungsprodukt aus innenständigem C_{11} / C_{14} -Epoxyalkan und Äthylenamin bzw. und Trimethylendiamin; das Umsetzungsprodukt aus C_{12} / C_{14} -1,2-Epoxyalkan und Hexamethyldiamin; das Umsetzungsprodukt aus innenständigem C_{15} / C_{18} -Epoxyalkan und Diäthylentriamin.

Als erfindungsgemäss eingesetzte Dispergiermittel der Substanzklasse B4 werden Diole verwendet, die man aus end- oder innenständigen C_8 – C_{22} -Epoxyalkanen erhielt, indem man diese im Molverhältnis 1 : 1 mit Äthylenglykol umsetzte, wobei man ein Diol mit einer primären und einer sekundären Hydroxylgruppe erhielt, und dieses Produkt gegebenenfalls 1–6fach äthoxylierte. Bevorzugte Dispergiermittel der Substanzklasse B4 sind die unmittelbaren Anlagerungsprodukte von 1 Mol Äthylenglykol an 1 Mol C_{10} – C_{18} -Epoxyalkan und die daraus abgeleiteten Äthoxylate mit 1–3 Mol Äthylenoxid, beispielsweise die aus einem 1,2-Epoxy- C_{15} – C_{18} -alkan mit Äthylenglykol und jeweils 1, bzw. 2, bzw.

3 Mol Äthylenoxid hergestellten Produkte, das aus einem innenständigen C₁₁–C₁₄-Epoxyalkan mit der oben bei der Beschreibung der Substanzklasse B3 angegebenen Kettenlängenverteilung mit Äthylenglykol und 1 Mol Äthylenoxid erhaltene Produkt, oder das aus einem innenständigen C₁₅–C₁₈-Epoxyalkan der ebenfalls oben angegebenen Kettenlängenverteilung durch Umsetzung mit Äthylenglykol und 3 Mol Äthylenoxid erhaltene Produkt.

Die erfindungsgemässen wässrigen Suspensionen enthalten wenigstens 20% der wasserunlöslichen Aluminiumsilikate als Komponente A, während die Obergrenze des Gehalts an A durch die Grenze der Fließfähigkeit gegeben ist, aber 55% nicht überschreiten darf. Für Aluminiumsilikate, die praktisch vollständig aus Teilchen < 5 µ bestehen, liegt diese Obergrenze bei etwa 55%; für ein Aluminiumsilikat mit Teilchengrößen im Bereich 9 bis 10 µ liegt diese Obergrenze in der Gegend von 40%. Konzentrationen zwischen 25 und 40%, insbesondere zwischen etwa 28 und 38% sind bevorzugt. Für die Praxis dürfte der Bereich von 30–38% am wichtigsten sein.

Die einzusetzende Menge der Komponente B hängt im wesentlichen von dem erwünschten Stabilisierungsgrad der Suspension ab. Die Konzentration der erfindungsgemässen Suspensionen an der Komponente B liegt bei 0,2 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Suspension. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von etwa 0,3 bis 4 Gew.-%. Da die Viskosität der Suspensionen von dem Gehalt an der Komponente B beeinflusst wird, kann die gewünschte Viskosität bei der Wahl der Konzentration der Komponente B gegebenenfalls zu berücksichtigen sein.

Bei sehr feinteiligen Aluminiumsilikaten sind zur Stabilisierung geringere Mengen an der Komponente B einzusetzen als bei grobteiligeren Produkten. So lassen sich z. B. Aluminiumsilikatsuspensionen, bei welchen die Teilchen zu 90% und mehr eine Teilchengröße zwischen 1 und 8 µ aufweisen, bereits durch einen Dispergiermittelgehalt von 0,3 bis 1 Gew.-% so gut stabilisieren, wie Produkte mit einer mittleren Teilchengröße von 10–12 µ durch einen Dispergiermittelgehalt von 1–2%. Bei diesen Angaben handelt es sich lediglich um Richtwerte; die geeignete Einsatzmenge der Komponente B ist im Einzelfall nach den konkreten Bedürfnissen zu ermitteln.

Die Viskosität der Suspensionen liegt bei 25 °C im allgemeinen bei 500 bis 30 000, vorzugsweise oberhalb von 1000, aber unterhalb von 15 000 cps. Besonders geeignet sind die Suspensionen mit Viskositäten im Bereich zwischen 1000 und 9000.

Neben den angegebenen Komponenten A und B und dem Wasser liegen in den Suspensionen gegebenenfalls von der Fällung bzw. sonstigen Herstellung der Aluminiumsilikate her anorganische Salze bzw. Hydroxide vor; so können z. B. noch geringe Mengen an überschüssigem Natriumhydroxid oder daraus durch Adsorption von Kohlendioxid entstandenem Natriumcarbonat oder -bicarbonat vorliegen, oder es können z. B. Sulfationen vorhanden sein, wenn bei der Herstellung des Aluminiumsilikats A als aluminiumhaltiges Ausgangsmaterial Aluminiumsulfat eingesetzt wurde.

Grundsätzlich können die wässrigen Suspensionen ausser den genannten Komponenten A und B und ausser den gegebenenfalls von den Ausgangsmaterialien für die Herstellung dieser Komponenten noch verbliebenen Stoffen auch weitere Bestandteile in vergleichsweise geringen Mengen enthalten. Ist eine Weiterverarbeitung der Suspensionen zu Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen, so handelt es sich bei den zusätzlich vorliegenden Stoffen natürlich zweckmässigerweise um Stoffe, die als Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Einen Anhaltspunkt über die Stabilität

der Suspensionen gibt ein einfacher Test, bei welchem eine Aluminiumsilikatsuspension der gewünschten Konzentration – z. B. 31%ig – hergestellt wird, die ein erfindungsgemässes Dispergiermittel und gegebenenfalls weitere Stoffe, beispielsweise Waschmittelbestandteile wie Pentanatriumphosphat, in verschiedenen Mengen enthält. Der Einfluss des zugesetzten Stoffes kann dann im Absetzverhalten der Suspension visuell beobachtet werden. Nach 24stündigem Stehen soll eine bevorzugte Suspension im allgemeinen höchstens so weit abgesetzt sein, dass die überstehende klare bzw. von Silikateilchen freie Lösung nicht mehr als 20%, vorzugsweise nicht mehr als 10%, insbesondere nicht mehr als 6% der Gesamthöhe ausmacht. Im allgemeinen soll die Menge der Zusatzstoffe so gehalten werden, dass die Suspension nach 12stündigem, vorzugsweise nach 24stündigem und insbesondere auch nach 48stündigem Stehen in Vorratsbehälter und Rohr- bzw. Schlauchleitungen noch einwandfrei wieder umgepumpt werden kann. Das Absetzverhalten der gegebenenfalls noch weitere Bestandteile enthaltenden Suspensionen wird bei Raumtemperatur – bei einer Gesamthöhe der Suspension von 10 cm – geprüft. Bei besonders bevorzugten Suspensionen liegt die Höhe der überstehenden klaren Lösung selbst nach 4 und insbesondere nach 8 Tagen noch im angegebenen Bereich; sie sind auch nach 4 bzw. 8 Tagen einwandfrei pumpfähig und anpumpbar. Auch diese Angaben zur Suspensionsstabilität geben nur Anhaltspunkte; es hängt vom jeweiligen Einzelfall ab, welche Suspensionsstabilität einzustellen ist. Bei Verwendung der erfindungsgemässen Suspensionen als Stammsuspensionen zur längeren Lagerung in einem Reservoir, aus welchem sie nach Bedarf durch Pumpen abgezogen werden können, kann es zweckmässig sein, den Anteil sonstiger Bestandteile, beispielsweise von Wasch- und Reinigungsmitteln, gering zu halten oder auf diese ganz zu verzichten.

Die Suspensionen können durch einfaches Vermischen ihrer Bestandteile hergestellt werden, wobei die Aluminiumsilikate z. B. als solche oder – gegebenenfalls von der Herstellung her – bereits feucht bzw. in wässriger Suspension befindlich eingesetzt werden können. Besonders vorteilhaft ist es, die von ihrer Herstellung her noch feuchten Aluminiumsilikate z. B. als Filterkuchen in eine Dispersion der Komponente B in Wasser einzutragen. Vorzugsweise ist diese Dispersion der Komponente B etwas erwärmt, beispielsweise auf 50 bis 70 °C.

Es können aber selbstverständlich auch bereits getrocknete, d. h. von anhaftendem Wasser befreite, gegebenenfalls noch gebundenes Wasser aufweisende Aluminiumsilikate eingesetzt werden.

Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Suspensionen ist das folgende: man fällt das Aluminiumsilikat durch Vermischen von Natriumaluminat- und Natriumsilikatlösungen aus. Diese Lösungen enthalten mehr Alkalität, also rechnerisch mehr Natriumhydroxid als zur Ausbildung des fertigen Aluminiumsilikats erforderlich, so dass in der Aluminiumsilikatsuspension, die als unmittelbares Fällungsprodukt anfällt, ein Natriumhydroxidüberschuss vorliegt. Diese Suspension wird durch Abfiltrieren eines Teils der überstehenden Mutterlauge aufkonzentriert und anschliessend mit Wasser so weit von noch vorhandenem Natriumhydroxid befreit, dass der Natriumhydroxidgehalt der Lösung unter etwa 5%, vorzugsweise unter 3 oder sogar unter 2% liegt. Das verbleibende Natriumhydroxid wird durch Zusatz einer Säure, insbesondere von wässriger Schwefelsäure, so weit neutralisiert, dass die erhaltene Suspension einen pH-Wert im Bereich zwischen etwa 7 und 12, insbesondere zwischen etwa 8,5 und 11,5, annimmt. Dieser Suspension wird die zur Erreichung des gewünschten Stabilisierungsgrades erforderliche Menge des Dispergier-

mittels zugegeben, wobei die Zugabe vor, bei oder nach der Teilneutralisation erfolgen kann.

Die erfindungsgemässen Suspensionen zeichnen sich durch hohe Stabilität und durch weitere Vorteile aus. Ihre stabilisierende Wirkung ist insbesondere bei Aluminiumsilikaten mit Teilchengrößen von 5–30 µm besonders wertvoll. Sie sind pumpbar, so dass sie eine einfache Handhabung feuchter Aluminiumsilikate ermöglichen. Selbst nach längeren Unterbrechungen im Pumpvorgang sind die Suspensionen einwandfrei wieder umpumpbar. Aufgrund ihrer hohen Stabilität sind die Suspensionen auch in üblichen Tank- und Kesselwagen transportierbar, ohne dass dabei eine Bildung unbrauchbarer bzw. störender Rückstände zu befürchten ist. Damit sind die Suspensionen hervorragend als eine Lieferform von Aluminiumsilikaten für die Lieferung an beispielsweise Waschmittelhersteller geeignet.

Die Suspensionen lassen sich bei Raumtemperatur oder auch bei höheren Temperaturen aufbewahren, durch Rohrleitungen, Pumpen oder auf andere Weise transportieren. Meist erfolgt die Handhabung der Suspensionen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur – meist bevorzugt – und etwa 60 °C.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Suspensionen für die Weiterverarbeitung zu trocken erscheinenden, schütt- bzw. rieselfähigen Produkten, also beispielsweise zur Herstellung von pulverförmigen Wasserenthärtungsmitteln, insbesondere auf dem Wege der Sprühtrocknung. Damit sind die Suspensionen von erheblicher Bedeutung bei der Herstellung von pulverförmigen Aluminiumsilikaten. Es treten keine lästigen Rückstände bei der Zufuhr der wässrigen Suspension zur Trocknungsapparatur auf. Ferner hat sich gezeigt, dass die Suspensionen der Erfindung eine Verarbeitung zu ausserordentlich staubfreien Produkten ermöglichen.

Aufgrund ihrer besonderen Stabilität sind die erfindungsgemässen Suspensionen bereits als solche, d.h. ohne weitere Verarbeitung mit oder ohne weitere waschend, bleichend und/oder reinigend wirkende Zusätze, beispielsweise als Wasserenthärtungsmittel, Wasch- oder Reinigungsmittel und insbesondere als flüssige Scheuermittel mit erhöhter Suspensionsstabilität verwendbar.

Eine besonders wichtige Verwendung der Suspension ist die Weiterverarbeitung zu trocken erscheinenden, schütt- bzw. rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die neben den Suspensionsbestandteilen weitere Verbindungen enthalten.

Die erfindungsgemässen Suspensionen sind insbesondere zur Herstellung der in den deutschen Offenlegungsschriften 2 412 837, 2 412 836 und 2 412 839 beschriebenen Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet, und sämtliche Angaben für deren Herstellung, für deren Inhaltsstoffe und für die Mengenverhältnisse der Inhaltsstoffe gelten hier entsprechend.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung schüttfähiger, pulverförmiger Produkte mit einem Gehalt an wasserunlöslichen, wie oben definierten Aluminiumsilikaten, bei welchem man von einer wässrigen, fließfähigen Vormischung einzelner Bestandteile der Mittel ausgehend auf übliche Weise ein schüttfähiges Produkt herstellt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man diese Silikate in Form der erfindungsgemässen Suspensionen einsetzt. Die erfindungsgemässen Suspensionen können nach beliebig bekannten Verfahren zu den festen, schüttfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet werden.

Insbesondere geht man bei der Herstellung von pulverförmigen, rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln nach dem erfindungsgemässen Verfahren so vor, dass man eine erfindungsgemässe Suspension – beispielsweise aus einem Vorratsbehälter – mit wenigstens einem waschend, bleichend

oder reinigend wirkenden Bestandteil des herzustellenden Mittels vermischt und das Gemisch anschliessend nach einem beliebigen Verfahren in das pulverförmige Produkt überführt. Mit Vorteil wird ein wasserlöslicher Komplexbildner zugesetzt, d.h. eine Verbindung, die die für die Wasserhärte verantwortlichen Erdalkalimetallionen, d.h. Magnesium- und Calciumionen komplex zu binden vermag.

Im allgemeinen wird bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln nach dem erfindungsgemässen Verfahren die erfindungsgemässe Suspension vorzugsweise mit wenigstens einem nicht zu den Substanzklassen der Komponente B gehörenden, wasserlöslichen Tenside vereinigt.

Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln gibt es verschiedene Varianten. Beispielsweise können die erfindungsgemässen Suspensionen mit zur Bindung von Kristallwasser befähigten Substanzen vereinigt werden, zweckmässigerweise durch Aufsprühen der Suspension auf die in einem Mischer vorgelegten, zur Bindung von Kristallwasser befähigten Verbindungen, so dass bei ständigem Durchmischen ein schliesslich festes, trocken erscheinendes Produkt erhalten wird. Auch durch gleichzeitiges Zugeben der Suspension und der körnigen, wasserbindenden Substanzen in einem feststehenden Mischer mit vertikal angeordneter Rühr- und Mischanordnung lassen sich in kontinuierlicher Arbeitsweise gut rieselfähige, feste Produkte herstellen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemässen Suspensionen jedoch als «Slurry» vermischt, mit wenigstens einer weiteren waschend, bleichend oder reinigend wirkenden Verbindung der Zerstäubungstrocknung unterworfen. Hierbei zeigen sich weitere überraschende Vorteile der beanspruchten Aluminiumsilikat-Suspensionen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei Einsatz erfindungsgemässer Suspensionen bei der Zerstäubungstrocknung sehr staubarme Produkte erhalten werden können. Die durch Zerstäubungstrocknung erhaltenen Produkte weisen ein hohes Calciumbindevermögen auf und sind gut benetzbar.

Erfindungsgemäss hergestellte Waschmittel, d.h. Waschmittel, die unter Verwendung der oben beschriebenen Suspension hergestellt worden sind, können auf verschiedenste Weise zusammengesetzt sein. Im allgemeinen enthalten sie wenigstens ein nicht zu den erfindungsgemäss eingesetzten Dispergiermitteln, die in den beanspruchten Aluminiumsilikat-Suspensionen vorliegen, gehörendes wasserlösliches Tensid, Waschkalkalien, Natriumsulfat und sonstige, meist in geringer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe wie z.B. Schmutzträger, Textilweichmacher, optische Aufheller, Enzyme, Antimikrobika, Farb- und Duftstoffe, die nicht zu den erfindungsgemäss für die Komponente B vorgesehenen Substanzklassen gehören. Die erfindungsgemässen Mittel können weiterhin wasserlösliche anorganische oder organische Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium enthalten, deren Wirkung, je nach der chemischen Natur dieser Verbindung bereits bei geringen Mengenanteilen von weniger als 5% zu erkennen ist.

Bei phosphorarmen Mitteln sollte der Anteil der anorganischen Phosphate und/oder organischen Phosphorverbindungen nicht grösser sein als einem Gesamt-P-Gehalt des zur Anwendung gelangenden Mittels von 6%, vorzugsweise von 3% entspricht.

Die Zusammensetzung typischer, unter Verwendung der erfindungsgemässen Suspensionen durch Zerstäubungstrocknung herstellbarer Waschmittelpulver liegt im Bereich folgender Rezeptur:

8–25% einer Tensidkomponente bestehend aus 1 bis 6 Gewichtsteil nichtionischer Tenside vom Typ der (C₈–C₂₀)-Alkyl/Alkenyl-polyoxyäthylenglykol-monoäther, und 0–6 Gewichtsteilen zwitterionischer und/oder Sulfonat- und/oder Sulfattenside, vorzugsweise 1 Gewichtsteil der

nichtionischen Tenside und 0,1–4 Gewichtsteile der Sulfonat- und/oder Sulfattenside,

0,5–3% wenigstens ein Dispergiermittel B1 bis B4 gemäss obiger Definition,

10–35, vorzugsweise 12 bis 30% des wasserunlöslichen Silikats A gemäss obiger Definition, insbesondere eines kristallinen Natriumaluminiumsilikats mit einem Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g,

0–35, vorzugsweise 5 bis 30% eines wasserlöslichen anorganischen und/oder organischen Komplexbildners für Calciumionen,

5–50% nichtkomplexbildende Gerüstsubstanzen, insbesondere Waschkalkalien und/oder Natriumsulfat, und andere, in geringen Mengen zugesetzte Hilfsstoffe.

Als weitere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile kommen insbesondere übliche, nicht zu den Substanzklassen B gehörende, nichttensidartige Schauminhibitoren allein oder in Kombination mit schaumdämpfenden Seifen in Betracht, wobei vorzugsweise 0,2–1,5% eines nichttensidartigen Schauminhibitors oder 2–8% einer Seife, oder eine Mischung aus dem nichttensidartigen Schauminhibitor und der Seife in Mengen von 0,2–8% zugesetzt werden. Dieser Zusatz wird bei den durch Heisszerstäubung herzustellenden Pulverpräparaten mit Vorteil in das fertige Pulver eingearbeitet. Erfolgt die Verarbeitung der erfindungsgemässen Suspensionen und die damit bereiteten wässrigen Vorgemische nach einem Kaltmischverfahren, so ist auch eine Einarbeitung in dieses wässrige Vorgemisch möglich.

Im Falle der als Bestandteile bleichender Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt zugesetzten, Aktivsauerstoff abgebenden Perverbindungen, insbesondere im Falle des Natriumperborats, erfolgt der Zusatz im allgemeinen zu dem zerstäubungstrockneten Waschmittelpulver, wobei man 1 Gewichtsteil dieses Waschmittelpulvers mit 0,2–0,4 Gewichtsteilen des körnigen Bleichmittels vermengt. Diese, insbesondere unter Verwendung der erfindungsgemässen, die Komponenten A und B enthaltenden Suspensionen hergestellten, pulverförmigen Mittel ergeben bei der Benutzung mit dem Wasser der Reinigungsflotten wieder besonders stabile Suspensionen, in denen die wasserunlöslichen Silikate während der gesamten Anwendungsdauer, beispielsweise zum Waschen von Textilien in der Waschmaschine, gleichmässig, suspendiert bleiben und nicht zu Ablagerungen auf dem Waschgut führen.

Überraschenderweise führt die Anwesenheit der suspensionsstabilisierenden Verbindungen der oben definierten Komponente B in diesen Zusammensetzungen zu einer synergistischen Wirkungssteigerung des Waschvermögens.

Derartige Zusammensetzungen von gegebenenfalls bleichend wirkenden, stabile wässrige Suspensionen liefernden Wasch- und Reinigungsmitteln liegen vorzugsweise innerhalb der folgenden Rahmenrezeptur:

5–20, vorzugsweise 8–15% der weiter oben definierten Tensidkomponente,

6–30, vorzugsweise 10–25% eines wasserunlöslichen kristallinen Natriumaluminiumsilikats gemäss oben definierter Komponente A mit einem Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g,

0,2–2,5% wenigstens eines der Dispergiermittel B1 bis B4 gemäss obiger Definition,

0,2–30, vorzugsweise 4–20% eines wasserlöslichen anorganischen und/oder organischen Komplexbildners für Calciumionen,

0–8, vorzugsweise 0,15–6% eines schaumdämpfenden Zusatzes aus nichttensidischem Schauminhibitor und/oder einer Seife, wie weiter oben definiert,

3–40%, Waschkalkalien und/oder Natriumsulfat,

0–35, vorzugsweise 10–30% einer Bleichkomponente be-

stehend aus einer Aktivsauerstoff abgebenden Peroxyverbindung, insbesondere Natriumperborat, und gegebenenfalls Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese Peroxyverbindung,

5 0,1–10% sonstige Hilfsstoffe für Wasch- und Reinigungsmittel aus der Gruppe der Schmutzträger, Textilweichmacher, optischen Aufheller, Enzyme, Antimikrobika, Farb- und Duftstoffe.

Es folgt nunmehr eine Aufzählung von zum Einsatz in den erfindungsgemäss hergestellten Mitteln geeigneten Substanzen.

Die Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8–26, vorzugsweise 10–22 und insbesondere 12–18 C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6–18, vorzugsweise 8–16 aliphatischen C-Atomen.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_{9–15}-Alkyl), Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschliessende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschliessende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfofettsäuren, z. B. die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Äthylestern der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole (z. B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol) und diejenigen sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1–4 Mol Äthylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin vorliegen.

Geeignete nichtionische Tenside vom Typ der aliphatischen Polyoxyäthylenglykolmonoäther sind insbesondere die Anlagerungsprodukte von 5–40, vorzugsweise 8–20 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen C₈–C₂₀-Alkohols. Dabei handelt es sich um die Äthoxylierungsprodukte geradkettiger primärer Alkanole und Alkenole, die sowohl synthetischen als auch natürlichen Ursprungs sein können und um die Äthoxylierungsprodukte der durch Hydroformylierung von Olefinen erhältlichen sogenannten Oxoalkohole bzw. der durch Paraffinoxydation erhältlichen sekundären bzw. der durch entsprechenden Kettenlängen. Von besonderem Interesse sind die Äthoxylierungsprodukte der C₁₀–C₁₈-Alkohole. Neben diesen praktisch wasserlöslichen Nonionics sind auch die nicht bzw. nicht vollständig wasserlöslichen Äthoxylierungsprodukte mit 2–6 Äthylenglykolätherresten im Molekül von Interesse, wenn sie zusammen mit den höher äthoxylierten Nonionics eingesetzt werden, wobei eine gute Reinigungswirkung insbesondere gegenüber hydrophobem Schmutz erzielt wird.

Typische Vertreter der nichtionischen Tenside sind z. B. die Verbindungen Decylalkohol-6-ÄO, Laurylalkohol-8-ÄO, Kokosfettalkohol-9-ÄO; C₁₂/C₁₄-synth.-Fettalkohol-12-ÄO; Oleyl-/Cetylalkohol-10-ÄO (Jodzahl des Alkohols etwa 50), Talgfettalkohol-7-ÄO, Talgfettalkohol-

8-ÄO, Talgfettalkohol-11-ÄO, Talgfettalkohol-14-ÄO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol-13-ÄO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol-8-ÄO, C₁₆-C₁₉-Oxoalkohol-10-ÄO; C₁₆-C₁₉-Oxoalkohol-18-ÄO (etwa 25% α -Methylverzweigung der Oxoalkohole); sek. C₁₁-C₁₅-Alkohol-9-ÄO; Kokosfettalkohol-3-ÄO, Talgfettalkohol-5-ÄO, Oleyl-/Cetylalkohol-5-ÄO, Laurylalkohol-3-ÄO, C₁₂/C₁₄-synth.-Fettalkohol-4,5-ÄO, C₁₂/C₁₆-synth.-Fettalkohol-6-ÄO; C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol-3-ÄO, C₁₆-C₁₉-Oxoalkohol-5-ÄO; sek. C₁₁-C₁₅-Alkohol-3-ÄO; (ÄO = Äthylenoxid).

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20–250 Äthylenglykoläthergruppen und 10–100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiaminpolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1–10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Propylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyäthylaminoxid.

Der Ausdruck «nichtionische Tenside (Nonionics)» umfasst demnach nicht die suspensionstabilisierenden Dispergiermittel der erfindungsgemässen Suspensionen.

Bei den zwitterionischen Tensiden handelt es sich bevorzugt um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem C₈-C₁₈-Rest besteht und ein weiterer eine anionische wasserlöslich machende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfatogruppe enthält. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat; 3-(N-Talgalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyäthyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat; 3-(N-Kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-ammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Als Gerüstsubstanzen eignen sich sowohl Verbindungen, die in der Lage sind, Calcium komplex zu binden, als auch solche, die diese Fähigkeit nicht besitzen. Zu den letzteren gehören beispielsweise die als Waschkalkalien bezeichneten Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien, weiter die Alkalisulfate, insbesondere das Natriumsulfat, sowie die Alkalisalze von organischen, nichtkapillaraktiven, 1–8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Als Beispiele seien die wasserlöslichen Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure sowie die wasserlöslichen Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure oder von Sulfodicarbonsäuren genannt. Als komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich das Triphosphat sowie eine grosse Zahl bekannter organischer Komplexbildner vom Typ der Polycarbonsäuren, wozu hier auch polymere Carbonsäuren gezählt werden, der Aminocarbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Carboxyalkyläthern usw., vorzugsweise eingesetzt in Form der Alkalisalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden Aktivsauerstoffträgern, die in Wasser H₂O₂ liefern, haben das Natriumperborat-tetrahydrat (NaBO₂ · H₂O₂ · 3 H₂O) und das -monohydrat (NaBO₂ · H₂O₂) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H₂O₂ liefernde Borate brauchbar, z. B. der Perborax Na₂B₄O₇ · 4 H₂O₂. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate (Na₂CO₃ · 1,5 H₂O₂), Peroxyphosphate, Citratperhydrate, Harnstoff-H₂O₂- oder Melamin-H₂O₂-Verbin-

dungen sowie durch H₂O₂ liefernde persaurer Salze, wie z. B. Caroate (KHSO₅) Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Es empfiehlt sich, übliche, meist wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 1–8, vorzugsweise 2–7 Gew.-% einzuarbeiten. Dafür eignen sich besonders die meist durch Fällung aus wässrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate MgO : SiO₂ = 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1.

Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb 80 °C, insbesondere im Bereich von 60–40 °C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Bei den nichttensidartigen Schauminhibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasserunlösliche, meist aliphatische C₈-C₂₂-Kohlenstoffreste enthaltende Verbindungen. Bevorzugte nichttensidartige Schauminhibitoren der erfindungsgemässen Präparate sind die N-Alkylaminotriazine, d. h. Umsetzungsprodukte von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2–3 Mol eines Mono- oder Dialkylamins mit im wesentlichen 8–18 C-Atomen im Alkylrest. Geeignet sind auch propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z. B. die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Melamin mit 5–10 Mol Propylenoxid und zusätzlich 10–50 Mol Butylenoxid sowie die aliphatischen C₁₈-C₄₀-Ketone, wie z. B. Stearon, die Fettketone aus gehärteter Tranfettsäure oder Talgfettsäure usw. Geeignet sind ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb 100 °C sowie polymere siliciumorganische Verbindungen vom Typ der Silikonöle.

Die schaumdämpfende Wirkung der Seifen steigt mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₂-Fettsäuren aufweisen, beispielsweise die Derivate hydrierter Fischtrane und Rapsöle.

Die unter Verwendung der erfindungsgemässen Suspensionen hergestellten Produkte lassen sich auf zahlreichen Gebieten der Technik und des Haushaltes für die verschiedensten Reinigungsaufgaben einsetzen. Beispiele für derartige Anwendungsgebiete sind die Reinigung von Geräten, Gefässen aus Holz, Kunststoff, Metall, Keramik, Glas usw. in der Industrie oder in gewerblichen Betrieben, das Reinigen von Möbeln, Wänden, Fussböden, von Gegenständen aus Keramik, Glas, Metall, Holz, Kunststoff, das Reinigen von polierten oder lackierten Flächen im Haushalt usw. Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet ist das Waschen von Textilien aller Art in der Industrie, in gewerblichen Wäschereien und im Haushalt.

Herstellung der Aluminiumsilikate

Es wird zunächst die Synthese von in den erfindungsgemässen Suspensionen verwendeten Aluminiumsilikaten beschrieben. Die Beschreibung ist im übrigen rein illustrativ; es können andere bekannte Verfahren zur Herstellung der Aluminiumsilikate ebenfalls verwendet werden.

a) Die Aluminiumsilikat-Lösung wurde in einem Gefäss von 15 l Inhalt unter starkem Rühren mit der berechneten Menge Natriumsilikat-Lösung versetzt (Temperatur der Lösungen: 20–80 °C). Dabei bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumaluminiumsilikat. Nach 10 min langem kräftigem Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes entweder

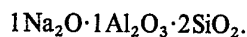
1. direkt, d. h. ohne Kristallisation, weiterverarbeitet oder
2. zum Zwecke der Kristallisation 3–6 Stunden lang bei 80 °C belassen,

wobei nach Röntgenstrukturanalyse voll kristalline Produkte erhalten wurden.

β) Von den Suspensionen wurde die Mutterlauge abfiltriert. Der verbleibende Filterkuchen wurde mit entionisiertem Wasser ausgewaschen und dann mit entionisiertem Wasser unter Bildung der Suspension β 1 (aus α 1) bzw. β 2 (aus α 2) vermischt.

γ) Ein mikrokristallines Aluminiumsilikat wurde durch Versetzen der mit entionisiertem Wasser verdünnten Aluminatlösung mit der Silikatlösung hergestellt, wobei mit einem hochtourigen Intensivrührer (10 000 U./min; Fabrikat «Ultraturrax» der Firma Janke & Kunkel IKA-Werk, Staufen/Breisgau/Bundesrepublik Deutschland) gerührt wurde. Nach 10 min langem kräftigem Rühren wurde die Suspension des amorphen Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter überführt, wo die Ausbildung grosser Kristalle durch Rühren der Suspension verhindert wurde. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von etwa 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet, dann in einer Kugelmühle gemahlen und in einem Fliehkraftsichter (Mikroplex-Windsichter der Firma Alpine, Augsburg, Bundesrepublik Deutschland) in zwei Fraktionen getrennt, von denen die feinere keine Anteile oberhalb 10 μ enthielt. Aus der feineren Fraktion wurde eine Suspension in entionisiertem Wasser hergestellt (γ 1). Eine entsprechende Suspension wurde ohne den Trocknungsvorgang und die Zerlegung in zwei Fraktionen hergestellt; es wurde also der noch feuchte Filterrückstand mit unterschiedlichem Wassergehalt in Wasser eingetragen; die erhaltene Suspension wird als γ 2 bezeichnet. Statt durch Filtration wurde die Abtrennung der Silikate von dem grösseren Anteil des zunächst vorhandenen Wassers z. T. auch durch Abschleudern durchgeführt.

Die erhaltenen Aluminiumsilikate hatten die auf wasserfreie Produkte (= AS) berechnete ungefähre Zusammensetzung:



Das Calciumbindevermögen der Fällungsprodukte ergab sich zu 150–175 mg CaO/g Aktivsubstanz. Es wurde wie folgt ermittelt: 1 l einer wässrigen, 0,594 g CaCl₂ (= 300 mg CaO/l = 30° dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15 min lang bei einer Temperatur von 22 °C (± 2 °C) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikats bestimmt man die Resthärte x des Filtrats. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg CaO/g AS nach der Formel: (30 – x) · 10.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat I:

Fällung:

2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung 17,7% Na₂O, 15,8% Al₂O₃, 66,6% H₂O

0,15 kg Ätznatron

9,420 kg Wasser

2,445 kg einer aus handelsüblichem Wasserglas und leicht alkalilöslicher Kieselsäure frisch hergestellten, 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 1 Na₂O · 6,0 SiO₂

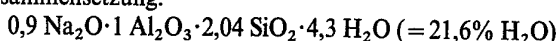
Kristallisation:

24 Stunden bei 80 °C

Trocknung:

24 Stunden bei 100 °C

Zusammensetzung:



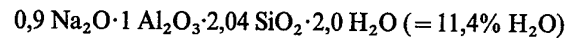
Kristallisationsgrad:

voll kristallin

Calciumbindevermögen:

150 mg CaO/g AS

5 Trocknet man das so erhaltene Produkt 1 Stunde lang bei 400 °C nach, so erhält man ein Aluminiumsilikat Ia der Zusammensetzung:



10 das sich gleichfalls für die erfindungsgemässen Zwecke eignet.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat II:

15 Fällung:

2,115 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7%

Na₂O, 15,8% Al₂O₃, 66,5% H₂O

0,585 kg Ätznatron

9,615 kg Wasser

20 2,685 kg einer 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 1 Na₂O · 6 SiO₂ (hergestellt wie unter I angegeben)

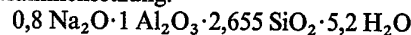
Kristallisation:

24 Stunden bei 80 °C

25 Trocknung:

24 Stunden bei 100 °C und 20 Torr

Zusammensetzung:



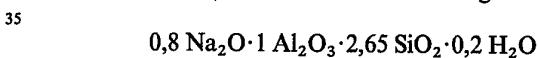
Kristallisationsgrad:

voll kristallin

30 Calciumbindevermögen:

120 mg CaO/g AS

Auch dieses Produkt lässt sich durch Nachtrocknen (1 Stunde bei 400 °C) bis zur Zusammensetzung:



entwässern; dieses Entwässerungsprodukt IIa ist für die erfindungsgemässen Zwecke gleichfalls brauchbar.

40 Die Aluminiumsilikate I und II zeigen im Röntgenbeugungsdiagramm folgende Interferenzlinien:

d-Werte, aufgenommen mit Cu-Kα-Strahlung in Å

	I	II
	–	14,4
45	12,4	–
	–	8,8
	8,6	–
	7,0	–
50	–	4,4 (+)
	4,1 (+)	–
	–	3,8 (+)
	3,68 (+)	–
	3,38 (+)	–
55	3,26 (+)	–
	2,96 (+)	–
	–	2,88 (+)
	–	2,79 (+)
	2,73 (+)	–
60	–	2,66 (+)
	2,60 (+)	–

Es ist durchaus möglich, dass im Röntgenbeugungsdiagramm nicht alle diese Interferenzlinien auftreten, insbesondere wenn die Aluminiumsilikate nicht voll durchkristallisiert sind. Daher wurden die für die Charakterisierung dieser Typen wichtigsten d-Werte mit einem «(+)» gekennzeichnet.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat VIII:

Fällung:

2,115 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7%

Na₂O, 15,8% Al₂O₃, 66,5% H₂O

0,585 kg Ätznatron

9,615 kg Wasser

2,685 kg einer 25,8%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1Na₂O·6 SiO₂

Kristallisation:

entfällt

Trocknung:

24 Stunden bei 100 °C

Zusammensetzung:

0,8 Na₂O·2,65 SiO₂·4 H₂O

Kristallisationsgrad:

röntgenamorph

Calciumbindevermögen:

60 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat IX:

Fällung:

3,41 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 21,4%

Na₂O, 15,4% Al₂O₃, 63,2% H₂O

10,46 kg Wasser

1,13 kg einer 34,9%igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 1 Na₂O·3,46 SiO₂

Kristallisation:

entfällt

Trocknung:

24 Stunden bei 100 °C

Zusammensetzung:

1 Na₂O·1 Al₂O₃·1 SiO₂·1,4 H₂O

Kristallisationsgrad:

röntgenamorph

Calciumbindevermögen:

120 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XXm:

Fällung:

0,76 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 36,0%

Na₂O, 59,0% Al₂O₃, 5,0% H₂O

0,94 kg Ätznatron

9,49 kg Wasser

3,94 kg einer handelsüblichen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung: 8,0% Na₂O, 26,9% SiO₂, 65,1% H₂O

Kristallisation:

12 Stunden bei 90 °C

Trocknung:

12 Stunden bei 100 °C

Zusammensetzung:

0,9 Na₂O·1 Al₂O₃·3,1 SiO₂·5 H₂O

Kristallisationsgrad:

voll kristallin

Calciumbindevermögen:

110 mg CaO/g AS

Beispiele

Die Bezeichnungen bzw. Abkürzungen in den Beispielen haben folgende Bedeutung:

«ABS»: das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 10–15, im wesentlichen 11–13 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette;

«Olefin sulfonat»: ein durch Sulfonieren von α-Olefinen mit 12–18 C-Atomen mit SO₃ und Hydrolysieren des Sulfonierungsproduktes mit Natronlauge erhaltenes Gemisch von Hydroxyalkan-, Alkan- und Disulfonaten;

«Fs-estersulfonat»: ein aus hydriertem Palmkernfettsäuremethylester über die Sulfonierung mit SO₃ erhaltenes Sulfonat;

5 «Alkansulfonat»: ein über die Sulfoxydation von C_{12–18}-Paraffinen erhaltenes Sulfonat;

«Seife»: eine aus einem gehärteten Gemisch gleicher Gewichtsteile von Talg- und Rübölfettsäure hergestellte Seife (Jodzahl = 1);

10 «OA + x ÄO» bzw. «TA + x ÄO» bzw. «KA + x ÄO»: die Anlagerungsprodukte von x Mol Äthylenoxid (ÄO) an 1 Mol technischen Oleylalkohol (OA) (Jodzahl = 50) bzw. an Talgalkohol (TA) (Jodzahl = 0,5), bzw. Kokosalkohol (Jodzahl = < 0,5).

15 «Schauminhibitor»: Silikonöl «SAG 100»R® der Firma Union Carbide and Carbone;

«Perborat»: ein technisches Produkt der ungefähren Zusammensetzung NaBO₂·H₂O₂·3 H₂O;

«EDTA»: das Salz der Äthylendiamintetraessigsäure;

20 «HEDP»: das Salz der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure;

«CMC»: das Salz der Carboxymethylcellulose;

35 «PHAS»: das Salz einer Poly-α-hydroxyacrylsäure, MG 35 000–40 000;

25 «Wasserglas»: ein Natriumsilikat der Zusammensetzung Na₂O·3,35 SiO₂;

«Bleichaktivator»: die Verbindung Tetraacetylglykoluril. Sämtliche salzartigen Verbindungen wurden als Natriumsalze eingesetzt.

Beispiel 1

30 Die erfindungsgemäßen Suspensionen werden am Beispiel der nach γ 2 hergestellten mikrokristallinen Aluminiumsilikate illustriert, da diese für die erfindungsgemäße Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt sind. Erfindungsgemäße Suspensionen können entsprechend

35 auch mit den Suspensionen β 1, β 2 und γ 1 bzw. mit entsprechenden, als Festkörper isolierten Aluminiumsilikaten hergestellt werden. 155–195 g feuchte Aluminiumsilikate (Verfahren γ 2; die eingesetzte Menge an feuchten Aluminiumsilikaten war so

40 auf den Wassergehalt abgestimmt, dass damit jeweils die gleiche Menge AS eingetragen wurde) wurden in eine Mischung von so viel Teilen Wasser und Dispergiermittel eingetragen, dass die erhaltenen Aufmischungen einen Gehalt an Aluminiumsilikat-Aktivsubstanz im Bereich von 30–38

45 Gew.-% aufweisen. Die Mengen des zugesetzten Dispergiermittels beliefen sich auf 1–3 Gew.-%. Es wurde bei Raumtemperatur gearbeitet.

Als Dispergiermittel wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen verwendet. Einige Suspensionen und die

50 Komponenten, aus denen sie gebildet wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Zur Bezeichnung der Dispergiermittel in Kurzform werden folgende Abkürzungen und deren Analoga verwendet:

55 i-11-14 = innenständiges C₁₁-C₁₄-Epoxid;
α-12-14 = endständiges C₁₂-C₁₄-Epoxid;
ADA = Äthylendiamin;
HMDA = Hexamethyldiamin;
PDA-1,3 = 1,3-Propyldiamin;
60 DATA = Diäthylentriamin;
DAA = Diäthanolamin;
ÄO = Äthylenoxid;
PO = Propylenoxid;
DOPDA 1/2 = Umsetzungsprodukt aus 1 Mol N-Dodecyl-1,3-propyldiamin und 2 Mol

65 ε-Caprolactam;

AG = Äthylenglykol;

Kokos-PDA = N-Kokosalkyl-1,3-propyldiamin

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| (1) i-11-14-ADA | (12) i-11-14-DAA-2PO |
| (2) α -12-14-HMDA | (13) α -12-DAA |
| (3) i-11-14-PDA-1,3 | (14) α -12-14-DAA-2ÄÖ |
| (4) i-11-14-PDA-1,2 | (15) DOPDA 1/2-1ÄÖ |
| (5) i-15-18-DAA | (16) DOPDA 1/2-3ÄÖ |
| (6) α -15-18-PDA-1,2 | (17) α -15-18-AG-1ÄÖ |
| (7) i-15-18-PDA-1,3 | (18) α -15-18-AG-2ÄÖ |
| (8) i-15-18-HMDA | (19) α -15-18-AG-3ÄÖ |
| (9) i-11-14-DAA | (20) α -12-14-AG |
| (10) α -14-16-DAA | (21) Kokos-PDA-1,3-2PO |
| (11) i-11-14-DAA-1ÄÖ | (22) 12-PDA-1,3-2, 4ÄÖ |

Tabelle 1

1 Komponente A (Gew.-%)	2 Menge (g)	3 Komponente A in (g)	4 Suspension (Gew.-%)	5 Wasserzusatz (g)	6 Komponente B	7 (g)
50	600	300	30	370	i-11-14-ADA	30
50	650	331	33	340	α -12-14-HMDA	10
39,8	700	278	30	200	i-11-14-PDA-1,3	20
39,8	780	310	31	190	i-11-14-DAA-1ÄÖ	30
39,8	780	310	31	190	DOPDA 1/2-1ÄÖ	30

In der Tabelle 1 sind angegeben:

Spalte 1: «Komponente A», der Aktivsubstanzegehalt des eingesetzten feuchten Aluminiumsilikats,

Spalte 2: die zur Herstellung der Suspension eingesetzte Menge des feuchten Aluminiumsilikats,

Spalten 3 und 4: «Komponente A in Suspension», der Aktivsubstanzegehalt der gebildeten Suspension in Gramm bzw. Gew.-%,

Spalte 5: die dem feuchten Aluminiumsilikat zugesetzte Wassermenge,

Spalten 6 und 7: das eingesetzte Dispergiermittel und dessen Einsatzmenge in Gramm bzw. Prozent.

Sämtliche Suspensionen waren hervorragend stabil und noch nach Zeiträumen von 1 Tag und mehr einwandfrei mit Hilfe einer gewöhnlichen Schlauchpumpe (Marke IKA P 20, IKA-Werk, Staufen/Breisgau, Deutschland) aus einem Reservoir anpumpbar.

Beispiel 2

Pump- und Standversuche mit Aluminiumsilikat-Suspensionen

Zur Herstellung der Suspensionen wurde der jeweilige Dispergator in dem auf 65–70 °C erwärmten Wasser emulgiert und feuchtes Natriumaluminiumsilikat mit verschiedenen Wassergehalten in solchen Mengen eingetragen und homogenisiert, dass der AS-Gehalt bei 31% lag. Die Dispergatormenge wurde auf 1,2 und 3% eingestellt. Als wasserunlösliches Aluminiumsilikat (Komponente A) wurde ein nach γ 2 hergestelltes Aluminiumsilikat der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ eingesetzt, das in von der Herstellung her noch feuchter Form eingesetzt wurde. Die Teilchengröße lag überwiegend zwischen 5 und 10 μ .

Von den Substanzen der Komponente B kamen – jeweils in den 3 verschiedenen Konzentrationen – die folgenden Verbindungen zum Einsatz:

- α -12-14-HMDA;
- 12-PDA-1,3-2,4ÄÖ
- i-15-18-PDA-1,3.

Die homogenen Suspensionen wurden unter fortgesetztem Rühren mit Hilfe einer Schlauchpumpe (Marke IKAP20) eine Stunde bei Raumtemperatur umgepumpt. Danach wurde das Umpumpen und Rühren für eine Stunde unterbro-

chen. Anschliessend wurde das Rühren und Umpumpen fortgesetzt. Hierbei liess sich beim Vergleichsversuch – angesetzt ohne Dispergierhilfsmittel – nicht mehr anrühren und umpumpen. Nach weiterem 3–6stündigem Umpumpen und Rühren liess man die Suspension über Nacht stehen und prüfte dann visuell bei Raumtemperatur das Absetzverhalten. Dabei wurde bei den erfindungsgemässen Suspensionen eine Absetzrate von 2–12% festgestellt, während die dispergatorfreie Suspension bereits nach 1stündigem Stehen sich zu über 50% abgesetzt hatte und – wie oben angegeben – nicht mehr umgepumpt werden konnte.

Im Anschluss an die Bestimmung des Absetzverhaltens wurden die Suspensionen nochmals auf ihre Pumpbarkeit hin geprüft. Hierbei erwiesen sich die angeführten Substanzen sämtlich als brauchbare Dispergierhilfsmittel, da sich die mit ihnen hergestellten Suspensionen mühelos anrühren und an- sowie umpumpen liessen.

Beispiel 3

Erfindungsgemässe Suspensionen wurden hergestellt, indem die Produkte I, II, VIII, IX bzw. XX m in eine auf 60–70 °C vorerwärmte Dispersion der Wirkstoffe der Komponente B in Wasser eingetragen wurden, unter Bildung von Silikatsuspensionen mit 33% AS-Gehalt und 2% Gehalt an den Dispergiermitteln des Beispiels 2.

Die Suspensionen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur beobachtet. Es wurde also bei Raumtemperatur gearbeitet. Die Suspensionen waren hervorragend stabil.

Beispiel 4

Pulverförmige, rieselfähige Waschmittel der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung wurden wie folgt hergestellt: eine Stammsuspension, die durch Eintragen eines nach γ 2 hergestellten feuchten Aluminiumsilikats in eine auf 70 °C erwärmte Dispersion des Dispergiermittels hergestellt worden war und einen Gehalt von 36 Gew.-% Aluminiumsilikat und 2 Gew.-% Dispergiermittel B – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension – aufwies, wurde aus einem Vorratsgefäss in einen Behälter gepumpt, in welchem dann die übrigen hitze- und hydrolysebeständigen Komponenten und so viel Wasser nacheinander unter Rühren eingeführt wurden, dass ein etwa 45 Gew.-% Wasser enthal-

tender Waschmittelansatz (slurry) gebildet wurde. Dieser wurde durch die am oberen Ende eines Zerstäubungsturmes gelegenen Zerstäubungsdüsen gepumpt und durch Zerstäuben und Entgegenführung heisser Luft (etwa 260 °C) in ein feines Pulver übergeführt. Die nicht für die Zerstäubungstrocknung geeigneten Komponenten, wie bei-

spielsweise das Natriumperborat, wurden anschliessend diesem Pulver zugemischt.

Von den Beispielen der Tabelle 2 stellen die Waschmittel der Rezepturen 4a, 4b, 4d, 4f, 4h und 4i Kochwaschmittel und die Waschmittel der Rezepturen 4c, 4e und 4g 60 °C-Waschmittel dar.

Tabelle 2

Bestandteile	Waschmittelbestandteile in % für Beispiel				
	4a	4b	4c	4d	4e
ABS	6,0	—	—	—	3,0
TA + 14 ÄO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0
TA + 5 ÄO	1,5	1,5	1,5	1,5	—
Fs-estersulfonat	—	—	3,0	—	—
Alkansulfonat	—	—	—	6,0	—
Olefinsulfonat	—	6,0	3,0	—	—
Talgalkohol-3ÄO-sulfat	—	—	—	—	4,0
Seife	3,0	3,5	3,5	3,0	3,5
Schauminhibitor	—	—	—	—	—
12-PDA-1,3-2,4 ÄO	1,0	—	—	—	—
DOPDA 1/2-1 ÄO	—	1,0	—	—	—
i-11-14-DAA	—	—	1,0	—	—
i-11-14-DAA-1 ÄO	—	—	—	—	—
α-12-14-HMDA	—	—	—	1,0	—
α-15-18-AG-1 ÄO	—	—	—	—	1,0
PHAS	—	—	—	—	20,0
Na ₅ P ₃ O ₁₀	20,0	—	20,0	—	—
NTA	—	20,0	—	—	—
Aluminiumsilikat A	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
HEDP	—	—	—	—	—
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Perborat	25,0	25,0	15,0	25,0	15,0
Bleichaktivator	—	—	15,0	—	15,0
Wasserglas	3,0	3,0	3,0	12,0	3,0
Soda	—	—	—	6,0	—
Mg-silikat	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CMC	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Rest: Natriumsulfat, Wasser,
Enzyme, opt. Aufheller, Parfüm

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bestandteile	Waschmittelbestandteile in % für Beispiel			
	4f	4g	4h	4i
ABS	—	6,0	—	—
TA + 14 ÄO	6,0	1,5	3,5	3,0
TA + 5 ÄO	4,0	1,5	6,0	3,0
Fs-estersulfonat	—	—	—	—
Alkansulfonat	—	—	—	—
Olefinsulfonat	—	—	—	—
Talgalkohol-3 ÄO-sulfat	—	—	—	—
Seife	1,5	3,0	1,5	1,5
Schauminhibitor	0,3	—	—	—
12-PDA-1,3-2,4 ÄO	1,0	—	—	—
DOPDA 1/2-1 ÄO	—	—	—	—
i-11-14-DAA	—	—	—	—
i-11-14-DAA-1 ÄO	—	—	2,0	2,0
α-12-14-HMDA	—	1,0	—	—
α-15-18-AG-1 ÄO	—	—	—	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bestandteile	Waschmittelbestandteile in % für Beispiel			
	4f	4g	4h	4i
PHAS	–	–	–	–
Na ₅ P ₃ O ₁₀	–	20,0	20,0	20,0
NTA	–	–	–	–
Aluminiumsilikat A	20,0	20,0	20,0	20,0
HEDP	10,0	–	–	–
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2
Perborat	25,0	15,0	25,0	25,0
Bleichaktivator	–	15,0	–	–
Wasserglas	3,0	3,0	3,0	5,0
Soda	–	–	–	–
Mg-silikat	2,0	2,0	2,0	1,0
CMC	1,5	1,5	1,4	1,2

Rest: Natriumsulfat, Wasser,
Enzyme, opt. Aufheller, Parfüm

Beispiel 5

Entsprechend Beispiel 4 wurden Aluminiumsilikat-suspensionen mit 37% AS-Gehalt und einem Gehalt der dort angegebenen Dispergiermittel hergestellt. Die stabilisierten Suspensionen sind u. a. zur Herstellung von wässrigen

Ansätzen (slurries) von Waschmittelbestandteilen, die dann sprühgetrocknet werden, geeignet. Sie lassen sich auch durch Vermischen mit calcinierten Salzen (z. B. Pentanatriumtriphosphat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat im Verhältnis 1 : 1 : 1) direkt zu Granulaten verarbeiten.