

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85102149.3

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/12**
C 01 B 33/28

⑳ Anmeldetag: 27.02.85

③① Priorität: 05.03.84 DE 3408040

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.85 Patentblatt 85/37

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: Wilms, Elmar, Dr.
Melandenstrasse 22
D-4047 Dormagen 5(DE)

⑦② Erfinder: Herold, Karl-Dieter
Itterstrasse 11
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑦② Erfinder: Schumann, Klaus, Dr.
Keplerstrasse 33
D-4006 Erkrath(DE)

⑤④ Stabilisierte, wässrige Zeolith-Suspension.

⑤⑦ Zur Stabilisierung von wässriger Zeolith-Suspension werden Xanthangummi sowie carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polymeren in Mengen von 0,01 bis 0,25 Gew-% verwendet. Die Suspensionen werden zur Herstellung von phosphatarmen und phosphatfreien, gegebenenfalls aktivchlorhaltigen, pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln angewandt.

4000 Düsseldorf, den 02.03.1984
Henkelstraße 67

0154291
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wf/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6855 EP

— 1 —

"Stabilisierte, wäßrige Zeolith-Suspension"

Die Erfindung betrifft eine stabilisierte, wäßrige Suspension von synthetisch hergestelltem Zeolith, insbesondere des Typs A, und die Verwendung der Suspension zur Herstellung von phosphatarmen und phosphatfreien, gegebenenfalls aktivchlorhaltigen, pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

- 10 Die Verwendung der synthetischen Zeolithe des Typs A, insbesondere des Zeoliths NaA, als Waschmittel-BUILDER und damit als Austauschstoff für Natriumtripolyphosphat in Wasch- und Reinigungsmitteln hat in den vergangenen Jahren ständig an Bedeutung gewonnen. So sind bereits zahlreiche
- 15 zeolithhaltige Waschmittel mit phosphatarmen und phosphatfreien Formulierungen auf dem Markt erschienen. Der Einsatz von Zeolith A als neuartiger wasserunlöslicher Waschmittelbestandteil in großtechnischem Maßstab hat aber auch zu Neuentwicklungen in der Wasch- und Reinigungs-
- 20 mitteltechnologie geführt; hervorzuheben ist hier die Verarbeitung des Zeoliths in Form von lagerstabilen, gut fließfähigen Suspensionen mit einem möglichst hohen Zeolith-Gehalt. (Zur Herstellung zeolithhaltiger Waschmittel, insbesondere unter Verwendung von stabilisierten
- 25 Zeolith-Suspensionen, s. O. Koch, Seifen-Öle-Fett-Wachse, 106 (1980), Seiten 321 bis 324.)

Für die Stabilisierung von wäßrigen Zeolith-Suspensionen, die auch nach Lagerung und Transport noch fließfähig sind, und die gerührt und durch Leitungen gepumpt werden können, sind bereits eine größere Zahl von Stabilisatoren vorgeschlagen worden. Als Stabilisatoren werden beispielsweise

...

in der DE 25 27 388 A 1 organische, makromolekulare, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Polymerverbindungen mit Molgewichten von oberhalb 1500, darunter solche, die von Naturprodukten wie den Polysacchariden
5 abgeleitet werden, beschrieben. Man benötigt davon 0,5 bis 6,0 Gewichtsprozent zum Stabilisieren von mehr als 40 Gewichtsprozent Zeolith enthaltenden wäßrigen Suspensionen.

10 Es wurde nun gefunden, daß sich stabilisierte wäßrige Zeolith-Suspensionen, die aus großtechnisch hergestelltem Zeolith vom A-Typ, Wasser und einer organischen makromolekularen, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerverbindung mit Molgewichten von oberhalb
15 1500 als Stabilisator bestehen, wesentlich verbessern lassen, wenn als Stabilisator das von einem Naturprodukt abgeleitete Polysaccharid Xanthangummi zugesetzt wird. Die Verbesserung besteht in einem wesentlich geringeren Stabilisatorgehalt.

20

Die Menge des Suspensionsstabilisators liegt in der erfindungsgemäßen Suspension im Bereich von 0,05 bis 0,20, vorzugsweise im Bereich von 0,10 bis 0,15 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte stabilisierte wäßrige
25 Zeolith-Suspension.

Derartig geringe Mengen an Suspensionsstabilisatoren für Zeolith-Suspensionen sind zwar schon aus der DE 30 16 433 A 1 bekannt, jedoch handelt es sich dort um
30 sehr hochpolymere synthetisch hergestellte Polyacrylamide oder deren Copolymere.

...

Der Zeolithgehalt kann bis zu 60, vorzugsweise 40 bis 55 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte stabilisierte wäßrige Zeolith-Suspension betragen.

5

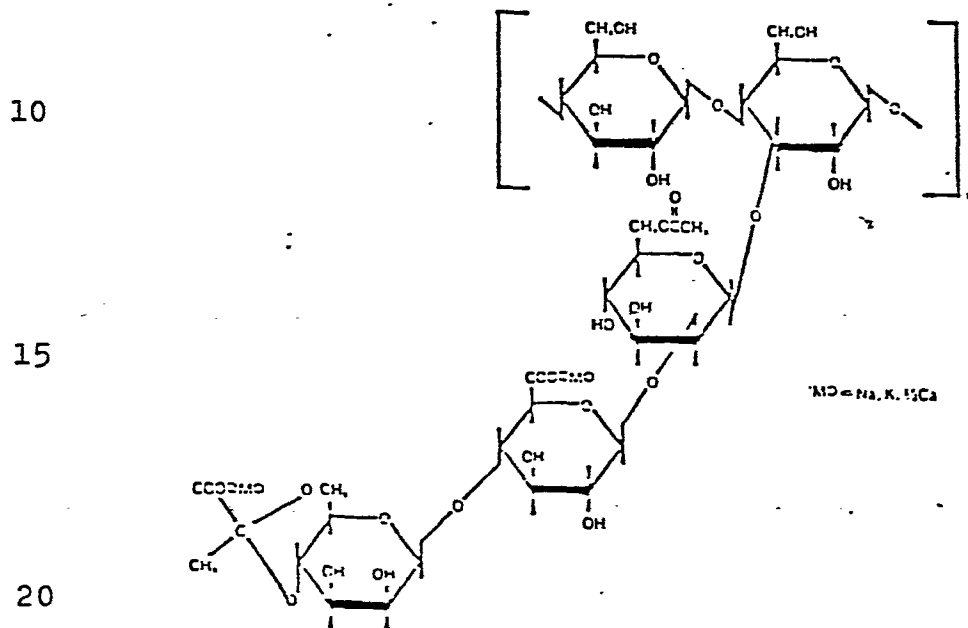
Unter "Xanthangummi" wird hier in Anlehnung an Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage (1973), Seiten 1355 und 1356 und Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 3. Auflage (1980), Band 12, Seiten 62 bis 64 ein Produkt
10 verstanden, das unter der angelsächsischen Bezeichnung "Xanthan Gum" bekannt ist. Xanthangummi ist ein hochmolekulares Polysaccharid, d. h. ein exozelluläres Heteropolysaccharid mit einem Molgewicht von etwa 2 000 000 und höher, das von verschiedenen Xanthomonasarten, zum
15 Beispiel Xanthomonas campestris, produziert wird. Es sind hydrophile Kolloide. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit ihrer Herstellung durch die aerobe Vermehrung und Züchtung von Bakterien der Gattung Xanthomonas in wäßrigen Nährmedien. Die grundlegenden Arbeiten
20 sind in der US-PS 3 000 790 beschrieben.

Die von Xanthomonas campestris produzierten hydrophilen Kolloide sind Polysaccharide, die Mannose, Glucose, Glucuronsäure, O-Acetyl-Reste und acetyl-verknüpfte Brenz-
25 traubensäure enthalten. Sie entstehen als exozelluläres Reaktionsprodukt der genannten Bakterienarten bei deren aerober Züchtung in wäßrigen Nährlösungen, die neben den üblichen wachstumsfördernden Komponenten insbesondere wasserlösliche Kohlenhydratverbindungen enthalten.

...

Derartige Produkte sind handelsüblich und werden beispielsweise von der Firma Kelco Comp. Oklahoma/USA unter dem Namen Kelzan^(R) vertrieben. Dafür wird folgende

5 Formel angegeben:



Der erfindungsgemäß verwendete Zeolith A kann nach zahlreichen bekannten Verfahren, z.B. durch Fällung aus Lösungen von Natriumsilikat und Natriumaluminat und anschließender hydrothormaler Behandlung bzw. durch hydrothermale Behandlung von destrukturiertem Kaolin und Natriumhydroxid hergestellt werden. Für die großtechnische Herstellung von Zeolith A für Waschmittelzwecke sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, bei denen die Zeolith-A-Kristalle mit abgerundeten Ecken und Kanten an-

...

fallen und die Bildung von Überkorn (Grit) durch spezifische Verfahrensparameter vermieden wird. Derartige Verfahren werden beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften 24 47 021, 25 17 218, 25 33 614, 5 26 51 419, 26 51 420, 26 51 436, 26 51 445, 26 51 485, 27 04 310, 27 34 296, 29 41 636, 30 11 834, 30 21 370 beschrieben.

Bei der Synthese fällt der Zeolith A im allgemeinen als 10 feuchter Filterkuchen mit etwa 40 bis 60 % Wassergehalt an. Wegen seiner thixotropen Eigenschaften läßt sich dieser Filterkuchen leicht verrühren und dabei unmittelbar mit dem Suspensionsstabilisator versetzen.

15 Die erfindungsgemäße Suspension ist bei Raumtemperatur und bis zu 50 °C niedrig-viskos und kann ohne Probleme bis zu 7 Tagen Lagerung gepumpt und gerührt werden. Auch nach weiterer unbegrenzter Lagerung bei Raumtemperatur entsteht nur ein geringer weicher Bodensatz, der ohne 20 weiteres wieder aufgerührt werden kann. Zusätzlich zu den guten Stabilitätseigenschaften bei Raumtemperatur zeigt die erfindungsgemäße Suspension aber auch ausgezeichnete rheologische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, d. h. im Bereich zwischen 50 und 80 °C. Bei manchen 25 technischen Verarbeitungseinrichtungen für Zeolith-Suspensionen zur Herstellung von pulverförmigen Reinigungsmitteln muß die Zeolith-Suspension im angewärmten Zustand, d. h. bei Temperaturen über 50 °C, verwendet werden. Entscheidend für die Brauchbarkeit ist es dann,

...

daß die Suspension bei dieser Temperatur über einen längeren Zeitraum stabil bleibt und nicht zerfällt. Durch den erfindungsgemäßen neutral reagierenden Stabilisator wird außerdem der pH-Wert der wäßrigen Zeolith-Suspension, der bei ungefähr pH 11 bis 14 liegt, nicht wesentlich verändert. Der erfindungsgemäß eingesetzte Stabilisator ist selbstverständlich ohne negativen Einfluß auf das Calciumbindevermögen des Zeoliths und obgleich die Empfindlichkeit von Xanthangummi gegen stark oxydierende Mittel wie Hypochlorite bekannt ist, konnten beim Einsatz der beanspruchten Suspensionen zur Herstellung von aktivchlorhaltigen Geschirrspülmitteln keinerlei Beeinträchtigungen beobachtet werden.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen lassen sich also durch einfaches Vermischen der Bestandteile herstellen. In der Praxis benutzt man vorzugsweise die wäßrige Suspension des von seiner Herstellung noch feuchten und ungetrockneten Zeoliths, indem man den nach dem Abtrennen der Mutterlauge und Waschen mit Wasser erhaltenen feuchten Filterkuchen durch Verrühren in eine fließfähige Suspension verwandelt. Dabei ist ein weiterer Wasserzusatz im allgemeinen nicht erforderlich. Der erfindungsgemäß zugesetzte Stabilisator wird in Form eines schwach gelben Pulvers eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Suspensionen lassen sich mit Zeolith-Konzentrationen von wenigstens 20 Gewichtsprozent herstellen; allerdings wird man aus ökonomischen Gründen, d. h. um zum Beispiel Transport- und Energiekosten einzusparen, den Wassergehalt in den Suspensionen möglichst gering einstellen. So wird man bestrebt sein, den Zeolith-Gehalt auf Werte über 40 Gewichtsprozent, ja möglichst auf Werte über 50 Gewichtsprozent einzustellen. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen arbeitet man im allgemeinen bei erhöhten Temperaturen, d. h. bei ca. 60 °C, wodurch der

...

Mischungsvorgang beschleunigt wird.

Selbstverständlich kann für die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen auch ein bereits getrocknetes
5 Zeolith-Pulver verwendet werden, wenn der von der Herstellung noch feuchte Zeolith-Filterkuchen nicht zur Verfügung steht.

Für die Weiterverarbeitung zu Wasch- und Reinigungsmitteln werden die stabilisierten Zeolith-Suspensionen
10 als flüssiger Rohstoff nach den üblichen Herstellungsverfahren für derartige Mittel eingesetzt. Zu bemerken ist noch, daß der Zusatz der Suspensionen das Schaumverhalten der Wasch- und Reinigungsmittel in keiner Weise
15 negativ beeinflußt. Die stabilisierten Zeolith-Suspensionen können aber auch direkt durch übliche Trocknungsmaßnahmen, z. B. durch Sprühtrocknung, in ein Pulver, das leicht wieder in Wasser dispergiert werden kann, übergeführt werden. Bei der Herstellung von pulverförmigen Reinigungsmitteln unter Verwendung der erfindungsgemäßen
20 Suspensionen, insbesondere nach der Methode der Zerstäubungstrocknung, werden sehr staubarme Produkte erhalten, die gut benetzbar sind. Die erfindungsgemäßen Suspensionen sind auch zur Herstellung von pulverförmigen
25 Geschirr-Reinigungsmitteln geeignet.

...

B E I S P I E L E

Zur Herstellung der stabilisierten Suspensionen wurde ein
5 feuchter Filterkuchen von Zeolith NaA mit den folgenden
Eigenschaften verwendet:

Gehalt an Zeolith NaA, bezogen auf die wasserfreie
Substanz (Glührückstand nach einstündigem Erhitzen auf
10 800 °C): 47,0 %;
Calciumbindevermögen: 155 bis 157 mg CaO/g wasserfreier
Substanz (bestimmt nach der unten angegebenen Methode);
Teilchengrößenbestimmung (Coulter Counter, Volumenver-
teilung): 100 % kleiner als 15 µ; 98,1 % kleiner als
15 10 µ; 79 % kleiner als 5 µ; 36,5 % kleiner als 3 µ;
mittlerer Teilchendurchmesser: 3,9 µ;
Alkaligehalt: 0,35 Gew.-%.

Methode zur Bestimmung des Calciumbindevermögens

20

Es wurde 1 l einer wässrigen, 0,594 g CaCl_2 (entsprechend
300 mg CaO/l = 30 °d) enthaltenden Lösung mit verdünnter
Natronlauge auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und un-
ter Rühren mit 2,13 g des Filterkuchens (= 1,00 g wasser-
25 freier Zeolith A) versetzt. Die Suspension wurde an-
schließend 10 Minuten lang bei einer Raumtemperatur von
22 ± 2 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Zeoliths
wurde die Resthärte X im Filtrat durch komplexometrische
Titration mit Ethylendiamintetraessigsäure bestimmt; das
30 Calciumbindevermögen in mg CaO/g errechnet sich dann nach
der Formel: $(30 - X) \cdot 10$.

....

Allgemeine Methode zur Herstellung der stabilisierten
Zeolith-A-Suspensionen:

- Es wurden jeweils Ansätze von 2 kg des feuchten Zeolith-
5 A-Filterkuchens (ca. 50 Gew.-% Wasser) bei 60 °C gerührt.
Die Rührintensität eines MIG-Rührers betrug 500 Umdre-
hungen pro Minute. Unter diesen Bedingungen wurde der
Filterkuchen zu einer gut rührbaren Suspension. In diese
Suspension wurde der Stabilisator langsam eingetragen.
10 Nach etwa 10 Minuten wurden homogene stabilisatorhaltige
Suspensionen erhalten, ohne daß Klumpenbildung auftrat.
Anschließend wurden mittels eines Brookfield-Viskosi-
meters mit 20 Spindelumdrehungen pro Minute die Viskosi-
täten in Pa.s bei 20 und bei 50 °C bestimmt. Außerdem
15 wurden die Suspensionen nach den Sedimentationskriterien
Bodensatzbildung und Bodensatzkonsistenz beurteilt.

- Die Beurteilung der Suspension erfolgte empirisch, beruht
also nicht auf exakt meßbaren Größen und kann daher je-
20 weils nur im direkten Vergleich innerhalb einer Versuchs-
reihe vorgenommen werden.

- Verwendete man übrigens zur Herstellung der Suspensionen
anstelle von Zeolith A Gemische aus Zeolith A und Hydro-
25 sodalith, z. B. im Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, oder
Gemische aus Zeolith A und Zeolith X, dann wurden ver-
gleichbare Stabilitätseigenschaften beobachtet.

...

Testmethode

Als Behälter für den Lagerversuch wurden 250 ml-Schraub-
deckelgläser verwendet. Die Füllhöhe der frisch einge-
5 füllten Suspension wurde gleich 100 % gesetzt. Nach der
Lagerzeit wurde die Höhe der klaren Flüssigkeitszone über
der Suspension gemessen und das Sedimentationsverhalten
in "% Suspension" ausgedrückt. Dementsprechend bedeuten
"100 % Suspension", daß sich keine klare Flüssigkeits-
10 phase gebildet hat.

In den gleichen Gefäßen wurde außerdem die Konsistenz des
Bodensatzes, der sich nach der Lagerung gebildet hatte,
durch Abtasten mit einem Glasstab geprüft. Bei der Beur-
15 teilung des Bodensatzes kommt es nicht nur darauf an, ob
und in welchem Ausmaß sich ein Bodensatz gebildet hat,
sondern auch ob sich dieser Bodensatz leicht oder schwer
oder gar nicht wieder aufrühren läßt. Es wurden deshalb
die folgenden Benotungen gewählt:

20

B_F = kein Bodensatz in der Suspension;

B_W = Bodensatzbildung mit weicher Konsistenz, leicht
aufrührbar;

25 B_M = Bodensatzbildung mit mittlerer Konsistenz, schwer
aufrührbar;

B_H = Bodensatzbildung mit harter Konsistenz, nicht
aufrührbar.

Die Versuchsergebnisse werden in der folgenden Tabelle
wiedergegeben. Sie zeigen, daß die erfindungsgemäßen
30 Suspensionen auch bei erhöhter Temperatur stabil waren
und nach Lagerung einwandfrei weiterverarbeitet werden
konnten.

...

Stabilisierung von Zeolith-A-Filterkuchen
mit Xanthangummi (Kelzan®)

		Zusatz von					
		0,1 % Kelzan®		0,1 % Kelzan®		0,2 % Kelzan®	
% Zeolith A		45,5		47,5		46,0	
% Na ₂ O		0,30		0,33		0,34	
pH-Wert		12,7		13,0		13,2	
Calciumbinde- vermögen		155		157		157	
Viskosität: (mPas. sec.)							
20 °C		850		1500		6500	
50 °C		450		700		4000	
Sedimentation (%)		20 °C	50 °C	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
nach Tagen	1	0	3	0	1	0	0
"	2	1	5	0	1	0	0
"	5	3	5	1	3	1	1
"	7	3	5	2	3	1	1
"	12	5	5	3	3	1	2
Bodensatz- konsistenz							
nach Tagen	1	B _F	B _F	B _F	B _F	B _F	B _F
"	2	B _F	B _F	B _F	B _F	B _F	B _F
"	5	B _W	B _W	B _F	B _W	B _F	B _W
"	7	B _W	B _W	B _F	B _W	B _F	B _W
"	12	B _M	B _W	B _F	B _W	B _F	B _W

...

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Stabilisierte, wäßrige Zeolith-Suspensionen, bestehend
5 • aus großtechnisch hergestelltem Zeolith insbesondere
 vom A-Typ, Wasser und einer organischen, makromoleku-
 laren, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisenden
 Polymerverbindung mit einem Molekulargewichtsbereich
10 von oberhalb 1500 als Stabilisator, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß sie als Stabilisator das Polysaccharid
 Xanthangummi enthalten.
2. Suspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß sie den Stabilisator in Mengen von 0,01 bis 0,25
 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,05 bis 0,20
 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte stabilisierte
 wäßrige Zeolith-Suspension, enthalten.
3. Suspensionen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß sie bis zu 60, vorzugsweise 40 bis 55
 Gewichtsprozent Zeolith, bezogen auf die gesamte
 stabilisierte wäßrige Zeolith-Suspension, enthalten.
4. Verwendung der Suspensionen nach Anspruch 1 bis 3 zur
25 Herstellung von phosphatarmen und phosphatfreien, ge-
 gebenenfalls aktivchlorhaltigen, pulverförmigen Wasch-
 und Reinigungsmitteln.