

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C01B 33/28, C11D 3/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 85/ 01039 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. März 1985 (14.03.85)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP84/00247 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1984 (13.08.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 30 220.0 P 34 23 351.2 (32) Prioritätsdaten: 22. August 1983 (22.08.83) 25. Juni 1984 (25.06.84) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE). (72) Erfinder: WILMS, Elmar ; Melanderstrasse 22, D-4047 Dormagen 5 (DE). HEROLD, Karl-Dieter ; Itterstrasse 11, D-4000 Düsseldorf (DE). SALZ, Rainer ; Itterstrasse 33, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), SU. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: STABILIZED AQUEOUS ZEOLITE SUSPENSION		
(54) Bezeichnung: STABILISIERTE, WÄSSRIGE ZEOLITH-SUSPENSION		
(57) Abstract		
<p>The stabilized system for suspensions prepared from A-type zeolite and water has the following composition: on one hand, a water-insoluble non ionic surfactant such as fatty alcohol polyglycol ether and on the other hand, an anionic sulfate surfactant, particularly sulfuric acid monoesters of primary C₁₂-C₁₈ alcohols respectively secondary C₁₀-C₂₀ alcohols in the form of water-soluble salts, or reaction products based on the sulfated alcohols having reacted with 1 to 4 mol-equivalent of ethylene oxide, or sulfated fatty acid alkanol amides respectively sulfated fatty acid monoglycerides in the form of water-soluble salts or mixtures thereof, as auxiliary stabilizing means. The proportion by weight between the non ionic surfactant and the anionic surfactant ranges between 5 : 1 and 1 : 5. Quantity used: 0.5 to 5% by weight. Preferably, the pH of the suspension is adjusted by addition of an acid salt to a value lower than 12, particularly between 9 and 11. The suspensions used for the preparation of detergents and lyes with a small content of phosphate or even free of phosphate exhibit a low viscosity during storage and utilization in a temperature range comprised between the room temperature and 80°C; they have irreproachable fluidity properties and produce no or hardly any residual deposits.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Das Stabilisatorsystem für die aus Zeolith A und Wasser hergestellten Suspensionen besteht aus einem wasserunlöslichen nichtionischen Tensid, z. B. Fettalkoholpolyglykoether, und einem anionischen Sulfattensid, besonders Schwefelsäuremonoester primärer C₁₂-C₁₈-Alkohole bzw. sekundärer C₁₀-C₂₀-Alkohole in Form der wasserlöslichen Salze oder sulfatierte Umsetzungsprodukte der Alkohole mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid, sulfatierte Fettsäurealkanolamide bzw. sulfatierte Fettsäuremonoglyceride in Form der wasserlöslichen Salze oder Mischungen davon als Stabilisierungsmittel. Das Gewichtsverhältnis von nicht-ionischem zu anionischem Tensid beträgt 5:1 bis 1:5. Einsatzmenge: 0,5 bis 5 Gew.-%. Vorzugsweise wird der pH-Wert der Suspension durch Zusatz eines sauren Salzes auf Werte unterhalb 12, insbesondere auf pH 9 bis 11 eingestellt. Die zur Herstellung phosphatarmer bzw. -freier Wasch- und Reinigungsmittel verwendbaren Suspensionen sind bei der Lagerung und Anwendung zwischen Raumtemperatur und 80°C niedrig viskos mit einwandfreiem Fließverhalten und keiner oder nur geringer Bodensatzbildung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KR	Republik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SD	Sudan
FR	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	SU	Soviet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
JP	Japan	TG	Togo
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

"Stabilisierte, wäßrige Zeolith-Suspension"

Die Erfindung betrifft eine stabilisierte, wäßrige Suspension von synthetisch hergestelltem Zeolith des Typs A, ein Verfahren zur Herstellung dieser Suspension im großtechnischen Maßstab und die Verwendung der Suspension zur Herstellung von phosphatarmen und phosphatfreien pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

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 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 Waschmitteltechnologie geführt; hervorzuheben ist hier die Verarbeitung des Zeoliths als lagerstabile, gut fließfähige Suspension mit einem möglichst hohen Zeolith-Gehalt. (Zur Herstellung zeolithhaltiger Waschmittel, insbesondere unter Verwendung von stabilisierten Zeolith-Suspensionen, s. O.Koch, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106 (1980), Seiten 321 bis 324.)

Die Stabilisierung von Zeolith-Suspensionen, die auch nach Lagerung und Transport noch fließfähig sind, und die gerührt und durch Leitungen gepumpt werden können sowie die Verwendung derartiger Suspensionen für die Herstellung von pulverförmigen Waschmitteln, sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 25 27 388 bekannt. Als Stabilisatoren werden eine Reihe von sechs unterschiedlichen organischen und anorganischen Verbindungsklassen vorgeschlagen; dazu gehören auch bestimmte schwerlösliche nichtionische Tenside. In der deutschen Offenlegungsschrift 27 02 979 werden bestimmte Anlagerungsprodukte von Amin

- 2 -

oder Glykolen an Alkylenoxide als Stabilisatoren für wäßrige Zeolith-Suspensionen empfohlen. Nach der Lehre der deutschen Offenlegungsschrift 26 15 698 werden die Stabilisatoren der DE-OS 25 27 388 zusammen mit einem Stabilisierungshilfsmittel aus der Gruppe der
5 nichttensidischen organischen und anorganischen wasserlöslichen Salze mit Molekulargewichten unter 1 000, z.B. Natriumsulfat, Natriumcitrat, Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat usw. eingesetzt; man erreicht auf diese Weise eine größere Flexibilität bei der Anpassung der Viskosität der Suspensionen an die Lagerungs- und Verarbeitungsbedin-
10 gungen.

Mit zunehmendem Interesse der Waschmittelindustrie an der Verwendung von Zeolith als Waschmittelbuilder anstelle des Triphosphats sind zahlreiche weitere Vorschläge für die Herstellung und Zusammensetzung
15 von stabilisierten, wäßrigen Zeolith-Suspensionen gemacht worden. So werden in den deutschen Offenlegungsschriften 28 54 484, 30 16 433 und 30 26 511 polymere Verbindungen mit sehr hohem Molekulargewicht vom Typ der Acrylamid/Acrylsäure-Copolymeren bzw. der Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymeren als Stabilisatoren für wäßrige Zeolith-
20 Suspensionen angegeben. Stabilisatoren vom Typ der Phosphorsäuremono- oder -diester von Fettalkoholethoxylaten sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 30 30 955 bekannt geworden. Die Verwendung bestimmter organischer und anorganischer wasserlöslicher Salze als Stabilisatoren, die allein oder in Verbindung mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, ist weiterhin aus einer Reihe von Druck-
25 schriften bekannt geworden. So empfiehlt die deutsche Offenlegungsschrift 30 21 295 den Einsatz von Nitrilotriacetat-Natriumsalz; andererseits werden Wasserglaslösungen, gelartige Aluminiumoxide oder Siliciumoxide, Seifen der Kettenlänge C_5 - C_{22} , bzw. Natriumsalze vom
30 Typ der Waschalkalien einschließlich Natriumhydroxid, in den japanischen Offenlegungsschriften 54 064 504, 55 127 499, 57 034 017, 57 061 615 und 57 067 697 vorgeschlagen.

...



- 3 -

Die Anforderungen an die Eigenschaften der Zeolith-Suspensionen hängen zwar in gewissem Umfang von der Art der Wasch- und Reinigungsmittel, für deren Herstellung sie verwendet werden sollen, ab; es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Zeolith-Suspensionen, um im technischen Maßstabe brauchbar zu sein, die folgenden Einzeleigenschaften aufweisen sollten: Stabilität in einem möglichst weiten Temperaturbereich, der von Zimmertemperatur oder darunter bis wenigstens 70 °C reicht; ein Bodensatz, falls er nach längerer Lagerung entsteht, muß mit technischen Rührreinrichtungen wieder aufrührbar sein; die Viskosität soll auch im unteren Temperaturbereich niedrig bleiben, d.h. Rührbarkeit und Pumpbarkeit gewährleisten; beim Einarbeiten der Stabilisatoren soll möglichst keine Verdünnung der Suspension und keine Beeinträchtigung des pH-Wertes auftreten; schließlich wird erwartet, daß die Suspensionsstabilisatoren im Waschmittel-Endprodukt nicht stören, sondern vielmehr mit allen anderen Waschmittelbestandteilen gut verträglich sind und vorzugsweise selbst zum Wasch- und Reinigungseffekt beitragen. Von den zahlreichen bisher vorgeschlagenen Suspensionsstabilisatoren haben sich in der Praxis bisher die schwerlöslichen nichtionischen Tenside, gegebenenfalls mit Zusatz eines anorganischen Elektrolyten, am besten bewährt, da diese Stabilisatoren und die damit stabilisierten Zeolith-Suspensionen die geforderten Eigenschaften in beträchtlichem Maße besitzen. Um aber die ökonomische Vorzugsstellung der wäßrigen Zeolith-Suspensionen gegenüber den Zeolith-Pulvern bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln weiter auszubauen, war es wünschenswert, die rheologischen Eigenschaften der Zeolith-Suspensionen zu verbessern, und so eine größere Anwendungsflexibilität, beispielsweise durch längere Lagerstabilität, Transportierbarkeit und universelle Anwendbarkeit für die unterschiedlichen technischen Waschmittelherstellungsprozesse, zu gewährleisten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die stabilisierte wäßrige Zeolith-Suspension, die aus großtechnisch hergestelltem Zeolith vom A-Typ, Wasser und einem Stabilisatorsystem mit wasserunlöslichem nichtionischem Tensid als Suspensionsstabilisator und

...



- 4 -

einem zusätzlichen Stabilisierungshilfsmittel besteht, wesentlich in ihren Eigenschaften verbessern läßt, wenn das Stabilisierungshilfsmittel aus einem anionischen Sulfattensid aus der Gruppe

- 5 a) Schwefelsäuremonoester primärer, geradkettiger oder verzweigter Alkohole der Kettenlänge C_{10} - C_{20} , vorzugsweise C_{12} - C_{18} , oder Schwefelsäuremonoester von sekundären, geradkettigen oder verzweigten C_{10} - C_{20} -Alkoholen in Form der wasserlöslichen Salze, oder
- 10 b) sulfatierte Umsetzungsprodukte der primären und sekundären Alkohole gemäß a) mit Ethylenoxid, oder sulfatierte Fettsäurealkanolamide oder sulfatierte Fettsäuremonoglyceride in Form der wasserlöslichen Salze,

oder aus Mischungen von a) und b) zusammengesetzt ist.

15

Die Mengenanteile des aus dem Suspensionsstabilisator und dem Stabilisierungshilfsmittel bestehenden Stabilisatorsystems liegen in der erfindungsgemäßen Suspension vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Mengen von 1 bis 3 Gew.-% und insbesondere

20 solche von 1,5 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die stabilisierte wäßrige Zeolith-Suspension. Innerhalb dieser Mengenbereiche liegt das Verhältnis des nichtionischen Tensids zum anionischen Sulfattensid im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 5, und vorzugsweise im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1.

25

Die erfindungsgemäße Suspension ist über den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 80 °C niedrig-viskos und kann ohne Probleme gerührt und gepumpt werden. Unter Raumtemperatur werden hier die je nach Jahreszeit im Bereich von 15 bis 25 °C schwankenden Temperaturen in den Lager- und Verarbeitungsräumen verstanden. Auch nach

30 mehrtägiger Lagerung in diesem Temperaturbereich, insbesondere bei erhöhten Temperaturen von 50 bis 70 °C, entsteht nur ein geringer weicher Bodensatz, der ohne weiteres wieder aufgerührt werden kann. Zusätzlich zu den guten Stabilitätseigenschaften zeigt die erfindungsgemäße Suspension auch ausgezeichnete rheologische Eigenschaften, die vor allem

35 durch einen eingengten Viskositätsbereich sowie durch einwandfreies Fließverhalten gekennzeichnet sind. Bei manchen technischen Verarbeitungseinrichtungen für Zeolith-Suspensionen zur Herstellung von ...

- 5 -

pulverförmigen Waschmitteln muß die Zeolith-Suspension im angewärmten Zustand, d.h. oberhalb Raumtemperatur, verwendet werden. Entscheidend für die Brauchbarkeit ist es dann, daß die Suspension bei erhöhter Temperatur über einen längeren Zeitraum stabil bleibt und nicht zerfällt. Durch das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem aus nicht-
5 ionischem Tensid und anionischem Sulfattensid wird außerdem der pH-Wert der wäßrigen Zeolith-Suspension, der bei pH 11 bis 14 liegt, nicht wesentlich verändert. Die bei der technischen Herstellung durch das vorhandene freie Alkali hervorgerufenen pH-Wert-Schwankungen haben bei Einsatz des erfindungsgemäßen Stabilisatorsystems
10 einen wesentlich verminderten Einfluß auf die Stabilität der Suspension.

Zusätzlich wurde gefunden, daß die Viskositäten dieser Suspensionen bei niederen Temperaturen, d.h. unterhalb 50 °C, weiter verringert
15 werden können, und sich so die technische Anwendbarkeit der Suspensionen verbessern läßt. Die Verringerung der Viskosität durch Senkung der Zeolith-Konzentration schied dabei als technische Maßnahme aus; denn aus wirtschaftlichen Gründen waren gerade hohe Zeolith-Konzentrationen in der Suspension anzustreben.

20 Die weitere Viskositätsverringerng wird durch gezielte pH-Wert-Senkung erreicht, indem man die Suspensionen auf einen pH-Wert von weniger als 12, insbesondere von 9 bis 11 einstellt und dieser pH-Wert durch Zusatz eines sauren Salzes eingestellt wird. Der Zusatz
25 an saurem Salz liegt im allgemeinen im Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertige Suspension, in der dieses Salz dann als Neutralsalz vorliegt.

Das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem ist ohne negativen Einfluß
30 auf das Calciumbindevermögen des Zeoliths. Das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem besteht aus einer Mischung von an sich bekannten Waschaktivsubstanzen; die damit stabilisierte Zeolith-Suspension ist deshalb nicht nur für die Herstellung einer großen Zahl von Wasch- und Reinigungsmitteln brauchbar, sondern diese über die Zeolith-Suspension
35 in die fertigen Wasch- und Reinigungsmittel gelangenden Waschaktivsubstanzen leisten einen Beitrag zum Wasch- und Reinigungserfolg des

- 6 -

fertigen Produkts. Auch die aus den sauren Salzen entstandenen Neutralsalze sind im allgemeinen als Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln üblich.

5 Wäßrige Zeolith-Suspensionen mit einem Zusatz an Dispergiermitteln aus der Gruppe der wasserlöslichen nichtionischen Tenside und der synthetischen organischen Tenside vom Sulfonattyp sind aus der US-amerikanischen Patentschrift 3 254 034 (Dwyer et al) bekannt. Diese bekannten Zeolith-Suspensionen werden zum Austausch der Natrium-
10 Kationen gegen die Kationen der Seltenen Erden und anschließende Aufarbeitung der ausgetauschten Zeolithe zu Katalysatoren verwendet. Auf besondere Lagerstabilität kommt es bei diesen bekannten Suspensionen, die ständig bewegt werden, nicht an; von Bedeutung ist aber, daß als organische Zusätze nur leichtlösliche Verbindungen, die nach
15 dem Kationenaustausch durch Filtration wieder leicht abgetrennt werden können, in Betracht kommen. Somit konnte der mit der Herstellung und Verbesserung von stabilisierten Zeolith-Suspensionen für die Weiterverarbeitung zu Waschmitteln beschäftigte Fachmann aus der Lehre der genannten US-amerikanischen Patentschrift Dwyer et al wegen der
20 unterschiedlichen Problemstellung keine Anregungen beziehen. Tatsächlich haben sich die Dispergiermittel der Literaturstelle Dwyer et al, insbesondere die dort empfohlenen Alkylbenzolsulfonsäuren und Ligninsulfonsäuren, als ungeeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung erwiesen. Auch andere synthetische Sulfonattenside, die allgemein in
25 Waschmitteln eingesetzt werden, wie z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, haben keine stabilisierungsverbessernde Wirkung auf die mit schwerlöslichen nichtionischen Tensiden stabilisierten Zeolith-Suspensionen. Auch aus dem technischen Nachbarggebiet der flüssigen Scheuermittel, wo zahlreiche Vorschläge zur Homogenisierung und Stabilisierung der
30 Suspensionen von feinteiligen Abrasivmitteln vorliegen, konnte der Fachmann keine für die Stabilisierung von Zeolith-Suspensionen brauchbaren Erkenntnisse ableiten. Vielmehr hat es sich gezeigt, daß die bei der Stabilisierung von wäßrigen Pigment-Suspensionen zu lösenden Probleme nicht genereller Natur sind, sondern sich bei den verschiedenen
35 Pigment-Verbindungen in spezifischer Weise ergeben. Die bei der Stabilisierung spezifischer Pigment-Suspensionen, z.B. Titan-dioxid oder Quarzpulver, erzielten Ergebnisse lassen sich daher nicht

auf die Problemlösung bei Zeolith-Suspensionen anwenden. In den stabilisierten Zeolith-Suspensionen gemäß vorliegender Erfindung ist das oben definierte nichtionische Tensid im allgemeinen in Mengen von 0,2 bis 3 Gew.-% und das Stabilisierungshilfsmittel gemäß a) und/oder b) nach obiger Definition in Mengen von 0,2 bis 3 Gew.-% vorhanden, wobei die Gesamtmenge aus nichtionischem Tensid und Stabilisierungshilfsmittel im Bereich 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die stabilisierte Zeolith-Suspension, liegt. Im allgemeinen ist es jedoch zur Erzielung der verbesserten Viskositäts- und Lagereigenschaften nicht erforderlich, die genannten Höchstmengen zuzusetzen; vielmehr reichen für die meisten Weiterverarbeitungszwecke Gesamtmen- gen bis 2,5 Gew.-%.

Der pH-Wert von wäßrigen Zeolith-Suspensionen, die keinen Stabilisator oder einen Stabilisator, der den pH-Wert nicht beeinflusst, enthalten, liegt bei pH 11 bis pH 14, d.h. es liegt ein Alkali-Überschuß vor. Bei der Weiterverarbeitung zu Wasch- und Reinigungsmitteln ist dieser Alkali-Überschuß häufig willkommen, weil er als Alkali-Reserve in das Waschmittel-Endprodukt eingeht. Wird durch den weiteren Zusatz des sauren Salzes der pH-Wert erniedrigt, dann entstehen die entsprechenden neutralen Salze, die bei der geeigneten Auswahl der sauren Salze selbst auch als typische Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile gelten, weil sie dem fertigen Produkt vorteilhafte Eigenschaften verleihen.

Die Teilneutralisation von frisch hergestellten alkalischen Zeolith-Suspensionen ist als Maßnahme zur Erreichung eines bestimmten Zweckes bereits bekannt. So wird in der Deutschen Offenlegungsschrift 25 14 399 die Zugabe von Säure zu der Suspension eines großtechnisch hergestellten Zeoliths zur Senkung des pH-Wertes auf 8,5 bis 11 vor der anschließenden Trocknung zu einem Zeolith-Pulver vorgeschlagen, um so eine übermäßige Agglomeration der Zeolith-Teilchen bei der Trocknung und die Bildung von Überkorn (Grit) zu vermeiden. In der

...

35



Deutschen Offenlegungsschrift 27 04 310 wird ein Herstellungsverfahren für Zeolith NaA beschrieben, bei dem man vor Erhöhung der Raum/Zeit-Ausbeute mit einem erhöhten Alkaligehalt arbeitet und den Alkali-Überschuß nach dem Kristallisationsschritt durch Auswaschen mit Wasser oder Zusatz von freier Säure wieder entfernt. Schließlich wird in der
5 Deutschen Offenlegungsschrift 26 52 409 ein Zusatz von Säure oder von einem Säuresalz zu der frisch hergestellten Zeolith-Suspension empfohlen und zwar in einem solchen Ausmaß, daß der pH-Wert nicht unter 9,0 sinkt. Mit dieser Maßnahme wird eine Verbesserung der
10 Pufferkapazität des Zeoliths erreicht. In den genannten Literaturstellen wird auch erläutert, daß bei der Zumischung der Säure besondere Vorkehrungen getroffen werden müssen, damit es zu keiner lokalen Überkonzentration von Säure kommt und die säureempfindliche Zeolith-Struktur nicht zerstört wird.

15

Nach der Zugabe des sauren Salzes zu der stabilisierten Zeolith-Suspension liegt das aus dem sauren Salz entstandene Neutralsalz in gelöstem Zustand in der Suspension vor. In der Deutschen Offenlegungsschrift 26 15 698 ist zwar der Zusatz eines nichttensidischen, organischen oder anorganischen niedermolekularen Salzes als Stabilisierungshilfsmittel zu einer stabilisierten Zeolith-Suspension beschrieben, auch aus der Europäischen Offenlegungsschrift 870 ist die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Zeolith-Suspensionen durch den Zusatz von Natriumsulfat-Neutralsalz bekannt, jedoch legt dieser Stand der Technik weder als Einzeldokument noch zusammen betrachtet nahe, einer bereits durch ein Stabilisatorsystem aus einem nichtionischen und einem Sulfattensid stabilisierten wäßrigen Zeolith-Suspension zusätzlich ein saures Salz zur gezielten pH-Werteinstellung hinzuzufügen, und so zu dem angestrebten engen Bereich
25 niederer Viskosität, die wenig temperaturabhängig ist, zu gelangen.
30

Als Bestandteile des Stabilisatorsystems werden von den anionischen Sulfattensiden gemäß a) vorzugsweise der Schwefelsäuremonoester eines primären C₁₂-C₁₈-Alkanols in Form des wasserlöslichen Salzes, und als Sulfattensid gemäß b) vorzugsweise der Schwefelsäuremonoester eines mit Ethylenoxid umgesetzten primären C₁₂-C₁₈-Alkanols, ebenfalls in Form des wasserlöslichen Salzes, eingesetzt. Der Ethoxylierungsgrad der Sulfattenside gemäß b) liegt im allgemeinen bei durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol des Alkanols, vorzugsweise bei 1 bis 4 Mol Ethylenoxid. Zur Herstellung der Sulfattenside gemäß a) und b) werden die aus natürlichen Fetten herstellbaren C₁₂-C₁₈-Fettalkohole besonders bevorzugt. Derartige Derivate vereinen die besonders guten Stabilisierungseigenschaften mit denen der einwandfreien biologischen Abbaubarkeit und guten Zugänglichkeit aus natürlichen nachwachsenden Rohstoffen.

Typische Vertreter für die erfindungsgemäß verwendeten Sulfattenside sind beispielsweise die Produkte Talgalkoholsulfat (TAS) (wobei "Talgalkohol" für das hydrierte Talgfett-Alkohol-Gemisch des Kettenlängenbereichs C₁₄-C₁₈ steht); Laurylalkoholsulfat; Kokosalkoholsulfat (KOAS) (wobei "Kokosalkohol" für den C₁₂/C₁₈-Schnitt aus natürlichem Kokosfettalkohol steht); Laurylalkoholethersulfat (LAES) (hergestellt aus einem C₁₂/C₁₄-Fettalkohol, umgesetzt mit 2 bis 3 Mol Ethylenoxid); Kokos/Talg-Alkoholsulfat (hergestellt aus Kokos- und Talgalkohol im Mengenverhältnis 1 : 1); Cetyl/Stearyl-Alkoholsulfat (Produkt Lanette E der Anmelderin); Talgalkohol-2EO-sulfat. Die Sulfattenside liegen als Natriumsalze oder als Ethanolaminsalze, bzw. Triethanolaminsalze, vor.

Bei den als Suspensionsstabilisator eingesetzten, praktisch wasserunlöslichen nichtionischen Tensiden handelt es sich um solche Verbindungen, deren Trübungspunkt, wenn man ihn nach der Methode DIN 53917 in wäßriger Butyldiglykol-Lösung bestimmt, bei 90 °C und darunter, vorzugsweise bei 85 °C und darunter, liegt. Diese nichtionischen Tenside werden ausführlich in den deutschen Offenlegungsschriften 25 27 388 und 26 15 698 beschrieben. Typische Vertreter für diese praktisch wasserunlöslichen nichtionischen Tenside, die sich als besonders brauchbar erwiesen haben, sind z.B. die Verbin-

- 10 -

dungen Talgalkoholpolyglykoether mit 5 Mol Ethylenoxid (TA 5EO); Kokosalkohol-(C₁₂-C₁₈-Schnitt)-Polyglykoether mit 4 Mol Ethylenoxid; Oleylalkoholpolyglykoether mit 5 Mol Ethylenoxid; Oleyl-/Cetylalkoholpolyglykoether mit 7 Mol EO (hergestellt aus einem Alkoholgemisch mit der Jodzahl 50 bis 55); C₁₄-C₁₅-Oxoalkoholpolyglykoether mit 4 Mol EO; Nonylphenolpolyglykoether mit 5 Mol Ethylenoxid.

Die Menge des sauren Salzes liegt im allgemeinen im Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertige Suspension. Im Einzelfall können die Zusatzmengen auch über oder unter diesen Bereichsgrenzen liegen. In jedem Fall hängt die zugesetzte Menge des sauren Salzes vom pH-Wert des feuchten Zeolith-Filterkuchens bzw. der Zeolith-Suspension am Ende des Zeolith-Herstellungsprozesses ab. Der pH-Wert ist somit nicht nur von der Wahl des Zeolith-Herstellungsverfahrens, sondern auch vom Grad der Auswaschung des Zeoliths mit Wasser abhängig. Die Zugabe des sauren Salzes erfolgt in fester Form oder aber in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung in kleinen Portionen unter Rühren.

Als erfindungsgemäß brauchbare saure Salze gelten in erster Linie anorganische saure Salze, und zwar insbesondere die sauren Salze der Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und der Polyphosphorsäuren, der Borsäure und der Kieselsäure. Verwendbar, wenn auch weniger bevorzugt, sind die sauren Salze von mehrwertigen organischen Säuren, wie z.B. der Citronensäure, Diglykolsäure, Gluconsäure, Polyacrylsäure, Nitriлотriessigsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure und analoge Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanpolyphosphonsäuren. Zwar sind prinzipiell auch die sauren Salze von anderen anorganischen und organischen Säuren geeignet; jedoch gelten solche sauren Salze als bevorzugt, die nach der Teilneutralisation als solche Neutralsalze vorliegen, die zum Aufbau des Wasch- und Reinigungsmittels oder während des Wasch- oder Reinigungsprozesses eine vorteilhafte Rolle spielen. Saure Salze sind demnach die Salze von mehrwertigen Säuren, die wenigstens ein Alkali- oder Ammoniumkation besitzen und mit dem Alkali in der wäßrigen Zeolith-Suspension unter Teilneutralisation reagieren.

Der erfindungsgemäß verwendete Zeolith A kann nach zahlreichen bekannten Verfahren durch hydrothermale Synthese aus Natriumsilikat- und Natriumaluminat-Lösungen bzw. aus destrukturem 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 anfallen und die Bildung von Überkorn (Grit) durch spezifische Verfahrensparameter vermieden wird. Derartige Verfahren werden beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften

5
10
15
20
25
30
35

24 47 021, 25 17 218, 25 33 614, 26 51 419, 26 51 420, 26 51 436, 26 51 437, 26 51 445, 26 51 485, 27 04 310, 27 34 296, 29 41 636, 30 11 834, 30 21 370 beschrieben.

Bei der hydrothermalen Synthese fällt der Zeolith A im allgemeinen als feuchter Filterkuchen mit etwa 50 bis 60 % Wassergehalt an. Wegen seiner thixotropen Eigenschaften läßt sich dieser Filterkuchen unmittelbar nach der Herstellung leicht verrühren und direkt mit dem Suspensionsstabilisator versetzen.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen lassen sich 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. Die Stabilisierungsmittel werden im Falle der nichtionischen Tenside in unverdünnter Form und im Falle der anionischen Sulfattenside in Form der handelsüblichen technischen wäßrigen Konzentrate der Natriumsalze oder als Granulate, Flocken oder Nudeln eingesetzt. Die sauren Salze werden meist in Pulverform zugesetzt. Das mit pastenförmigen Konzentraten zusätzlich eingebrachte Wasser ist mengenmäßig gering, so daß es die Zeolith-Konzentration in der stabilisierten Suspension nicht wesentlich beeinflußt. Die erfindungsgemäßen Suspensionen lassen sich mit Zeolith-Konzentrationen von wenigstens 20 Gew.-% herstellen; allerdings wird man aus ökonomischen Gründen, d.h. um z.B. Transport- und Energiekosten einzusparen, den

20
25
30
35

Wassergehalt in den Suspensionen möglichst gering einstellen. So wird man bestrebt sein, den Zeolith-Gehalt auf Werte über 40 Gew.-%, und möglichst auf Werte um 50 Gew.-% einzustellen. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen arbeitet man im allgemeinen bei erhöhten Temperaturen, d.h. bei ca. 50 °C, wodurch der Mischungsvorgang beschleunigt wird. Selbstverständlich kann für die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen auch ein bereits getrocknetes Zeolith-Pulver verwendet werden, wenn der von der Herstellung noch feuchte Zeolith-Filterkuchen nicht zur Verfügung steht.

10

Für die Weiterverarbeitung zu Wasch- und Reinigungsmitteln werden die stabilisierten Zeolith-Suspensionen als flüssiger Rohstoff nach den üblichen Herstellungsverfahren für derartige Mittel verwendet. Von technischer Bedeutung ist insbesondere die Verwendung der stabilisierten Zeolith-Suspensionen zur Herstellung pulverförmiger Waschmittel nach der Methode der Heißsprühtrocknung, wobei man den sogenannten Slurry-Ansatz mit der Zeolith-Suspension herstellt und anschließend in Sprühtürmen auf die übliche Weise in ein Waschmittelpulver überführt. In besonderen Fällen, beispielsweise wenn pulverförmige Vor- und Zwischenprodukte hergestellt werden sollen, läßt sich die erfindungsgemäße Suspension auch als solche oder nach Zusatz weiterer Waschmittelsubstanzen in ein sprühgetrocknetes Pulver überführen. Als eine besondere Eigenschaft der sprühgetrockneten Suspension wurde gefunden, daß sich das resultierende Pulverprodukt mit Wasser wieder zu einer stabilen Suspension aufrühren läßt, wodurch sich die praktischen Anwendungsmöglichkeiten für die erfindungsgemäße Suspension vergrößern.

...

B e i s p i e l eI. Stabilisatorsystem aus nichtionischem Tensid und anionischem Sulfattensid

5

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

10 Gehalt an Zeolith NaA, bezogen auf die wasserfreie Substanz (Glührückstand nach einstündigem Erhitzen auf 800 °C): 47,0 %;

Calciumbindevermögen: 163 mg CaO/g wasserfreier Substanz (bestimmt nach der unten angegebenen Methode);

Teilchengrößenbestimmung (Coulter-Counter, Volumenverteilung):

15 100 % kleiner als 15 μ ; 98,1 % kleiner als 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 CaCl₂ (entsprechend 300 mg CaO/l = 30 °d) enthaltenden Lösung mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und unter Rühren mit 2,13 g des Filterkuchens (= 1,00 g wasserfreier Zeolith A) versetzt. Die Suspension wurde anschließend 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 22 ± 2 °C

25 gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Zeoliths wurde die Resthärte X im Filtrat durch komplexometrische Titration mit Ethylendiamintetraessigsäure bestimmt; das Calciumbindevermögen in mg CaO/g errechnet sich dann nach der Formel: (30 - X) · 10.

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

Es wurden jeweils Ansätze von 1 kg des frischen, 60 °C warmen, feuchten Zeolith-A-Filterkuchens (ca. 53 Gew.-% Wasser) aufgerührt. Rührintensität ca. 500 Umdrehungen pro Minute. Unter diesen Bedingungen

35 wird der Filterkuchen zu einer gut rührbaren Suspension. In diese Suspension wurde die Mischung aus Stabilisator und Stabilisierungshilfs-

mittel eingetragen. Die bei Raumtemperatur festen oder zähflüssigen Zusätze wurden zuerst auf dem Dampfbad verflüssigt und dann zugesetzt. Dauer des Mischvorgangs ca. 2 bis 3 Minuten.

5 Beispiel 1

In diesem Beispiel wird die Abhängigkeit der Viskosität der stabilisierten Zeolith-A-Suspension von der Temperatur angegeben. Die stabilisierte Suspension hatte die folgende Zusammensetzung:

- 10 1,5 Gew.-% Talgfettalkohol, umgesetzt mit 5 Mol Ethylenoxid
(TA 5 EO),
0,8 Gew.-% Talgfettalkoholsulfat (TAS),
46,0 Gew.-% Zeolith NaA,
0,35 Gew.-% Natriumoxid,
15 Rest Wasser.

Verglichen wurde mit einer stabilisierten Suspension des Standes der Technik, die lediglich 1,5 Gew.-% TA 5 EO enthielt.

- 20 Die Viskosität wurde nach Brookfield bestimmt: 20 Umdrehungen pro Minute; Spindel je nach Viskositätsbereich.

25

Temperatur (°C)	Viskosität (mPa.s)	
	erfindungsgemäß	bekannt
25	9 000	14 000
30	4 000	13 000
35	2 000	9 000
40	7 000	6 000
45	5 500	3 000
50	2 000	400
55	1 500	-
35 60	1 000	-
65	1 000	-
70	800	500

Beim Vergleich der Viskositätswerte ergibt sich für die erfindungsgemäße Suspension ein sich praktisch über den gesamten Temperaturbereich erstreckendes vergleichmäßiges Viskositätsverhalten.

5 Beispiele 2 bis 4

Diese Beispiele beschreiben Standversuche von drei erfindungsgemäßen Suspensionen im Vergleich zu einer bekannten Suspension (siehe Beispiel 1). Die gelagerten Suspensionen werden nach den Kriterien Sedimentation, d.h. Bodensatzbildung, und Bodensatzkonsistenz beurteilt.

Testmethode

Als Behälter für den Lagerversuch wurden 250 ml-Schraubdeckelgläser verwendet. Die Füllhöhe der frisch eingefüllten Suspension wurde
15 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 Flüssigkeitsphase gebildet hat.

20

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 Beurteilung des Bodensatzes kommt es nicht nur darauf an, ob und in welchem Ausmaß sich ein Bodensatz
25 gebildet hat, sondern auch ob sich dieser Bodensatz leicht oder schwer oder gar nicht wieder aufrühren läßt. Es wurden deshalb die folgenden Benotungen gewählt:

- B_F = kein Bodensatz in der Suspension;
- B_{W+} = geringe Bodensatzbildung, weich, leicht aufrührbar;
- 30 B_W = Bodensatzbildung mit weicher Konsistenz, leicht aufrührbar;
- B_M = Bodensatzbildung mit mittlerer Konsistenz, schwer aufrührbar;
- B_H = Bodensatzbildung mit harter Konsistenz, nicht aufrührbar.

...



- 16 -

Die Lagerversuche wurden jeweils bei Raumtemperatur, 35 °C, 50 °C und 70 °C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen wurde auch die Viskosität der Suspensionen vor der Lagerung gemessen; während der Lagerzeit wurde bei den völlig homogenen Suspensionen und bei den wieder auf-
5 rührten Suspensionen mit weicher Bodensatzkonsistenz keine Viskositätsänderung beobachtet.

In den Beispielen 2 bis 4 haben die Abkürzungen TA 5 EO und TAS die in Beispiel 1 angegebenen Bedeutungen. KOAS bedeutet Kokosfettalkoholsul-
10 fat-Natriumsalz (C₁₄-C₁₈-Schnitt). LAES bedeutet Laurylalkohol-(C₁₂/C₁₄)-ethersulfat-Natriumsalz (mit ca. 2 Mol EO).

Diese Lagerversuche zeigen (s. nachstehende Tabelle), daß die erfindungsgemäßen Suspensionen auch bei erhöhter Temperatur stabil sind und
15 nach Lagerung einwandfrei weiterverarbeitet werden können. Diese verbesserte Stabilität bei erhöhter Temperatur ist besonders dann von Vorteil, wenn das Weiterverarbeitungsverfahren den Einsatz der Suspension bei erhöhter Temperatur bzw. das Aufheizen auf erhöhte Temperatur erforderlich macht.

20 Verwendet man zur Herstellung der Suspensionen anstelle von Zeolith NaA Gemische aus Zeolith NaA und Hydrosodalith, z.B. im Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, oder Gemische aus Zeolith NaA und Zeolith NaX, dann werden vergleichbare Stabilitätseigenschaften beob-
25 achtet.

Beispiel-Nr.	2	3	4	bekannt
stabilisierender Zusatz	1,5 % TA 5 EO 0,8 % TAS	1,5 % TA 5 EO 0,8 % TAS 0,5 % KOAS	2,0 % TA 5 EO 0,5 % LAES	1,5 % TA 5 EO
% Zeolith NaA	46	46	46	46
% freies Na ₂ O	0,35	0,35	0,35	0,35
pH-Wert der Suspension	13,0	13,0	13,0	13,0
Viskosität (mPa·s) bei RT	9 000	5 000	5 000	14 000
bei 35 °C	2 000	3 000	3 700	9 000
bei 50 °C	2 000	1 000	1 000	400
bei 70 °C	800	-	-	500
% Suspension nach 1 Tag	RT 35° 50° 70°	RT 35° 50°	RT 35° 50°	RT 35° 50° 70°
nach 2 Tagen	100 100 98 98	98 98 98	97 97 95	99 98 90 90
nach 5 Tagen	100 100 98 98	98 98 98	97 95 90	99 98 90 85
nach 7 Tagen	100 100 98 95	95 98 98	95 95 90	99 98 90 80
	100 100 98 95	95 98 98	95 95 90	99 95 90 80
Bodensatzkonsistenz nach 1 Tag	RT 35° 50° 70°	RT 35° 50°	RT 35° 50°	RT 35° 50° 70°
nach 2 Tagen	B _F B _F B _F	B _F B _F B _F	B _F B _F B _F	B _F B _F B _H B _H
nach 5 Tagen	B _F B _F B _F B _W ⁺	B _F B _F B _F B _W ⁺	B _F B _F B _W ⁺ B _M	B _F B _F B _H B _H
nach 7 Tagen	B _F B _F B _F B _W ⁺	B _W ⁺ B _W ⁺ B _F	B _W ⁺ B _W ⁺ B _M	B _F B _W B _H B _H



II. Stabilisatorsystem aus nichtionischem Tensid und anionischem Sulfattensid sowie mit Zusatz eines sauren Salzes

Der verwendete Zeolith-A-Filterkuchen hatte die folgenden Eigenschaften:

- 5 Gehalt an Zeolith A: 46 %;
 Calciumbindevermögen: 160 mg CaO/g;
 Teilchengröße: 100 % kleiner als 25 μ ; 95 % kleiner als 10 μ ;
 71 % kleiner als 5 μ ; 18 % kleiner als 3 μ ;
10 mittlerer Teilchendurchmesser: 4,0 μ ;
 Alkaligehalt: 0,35 Gew.-%.

Zur Herstellung der stabilisierten Zeolith-A-Suspensionen wurden jeweils Ansätze von 1 kg des frischen, 60 °C warmen, feuchten
15 Zeolith-A-Filterkuchens (ca. 54 Gew.-% Wasser) aufgerührt. Rührintensität ca. 500 Umdrehungen pro Minute. Unter diesen Bedingungen wird der Filterkuchen zu einer gut rührbaren Suspension. In diese Suspension wurden zunächst das saure Salz und danach die Mischung aus Stabilisator und Stabilisierungshilfsmittel eingetragen. Die bei Raum-
20 temperatur festen oder zähflüssigen Zusätze wurden zuerst auf dem Dampfbad verflüssigt und dann zugesetzt. Dauer des Mischvorgangs ca. 2 bis 3 Minuten. Das saure Salz wurde in fester, feinteiliger Form untergemischt.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wird die Abhängigkeit der Viskosität der stabilisierten Zeolith-A-Suspension von der Temperatur angegeben. Die stabilisierte Suspension hatte die folgende Zusammensetzung:

5

1,5 Gew.-% Talgfettalkohol, umgesetzt mit 5 Mol Ethylenoxid
(TA 5 EO),

0,5 Gew.-% Talgfettalkoholsulfat (TAS),

44,0 Gew.-% Zeolith NaA,

10 0,6 Gew.-% Zusatz von NaHSO_4 ,

Rest Wasser;

pH-Wert der Suspension: 11,9.

Verglichen wurde mit einer stabilisierten Suspension des Standes der
15 Technik, die lediglich 1,5 Gew.-% TA 5 EO enthielt; pH-Wert: 13,5.

Die Viskosität wurde nach Brookfield bestimmt: 20 Umdrehungen pro
Minute; Spindel je nach Viskositätsbereich.

20

Temperatur (°C)	Viskosität (mPa·s)	
	erfindungsgemäß	bekannt
25	600	14 000
35	600	9 000
50	400	400
60	300	-
70	200	500

25

Beispiele 6 und 7

Diese Beispiele beschreiben Standversuche von einer erfindungsgemäßen Suspension im Vergleich zu einer bekannten Suspension. Die gelagerten Suspensionen werden nach den Kriterien Sedimentation, d.h. Bodensatzbildung, und Bodensatzkonsistenz beurteilt. Testmethode siehe Beispiele 2 bis 4. Die Viskosität der Suspensionen wurde vor der Lagerung gemessen; während der Lagerzeit wurde bei den völlig homogenen Suspensionen und bei den wieder aufgerührten Suspensionen mit weicher Bodensatzkonsistenz keine Viskositätsänderung beobachtet. Die Lagerversuche zeigen (siehe nachstehende Tabelle) für die erfindungsgemäße Suspension bei Raumtemperatur eine niedrige Viskosität und eine geringe Viskositätsänderung bei Temperaturerhöhung bis auf 70 °C. Die erfindungsgemäße Suspension ist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur stabil und kann nach der Lagerung einwandfrei weiterverarbeitet werden.

Verwendet man zur Herstellung der Suspension anstelle von Zeolith NaA Gemische aus Zeolith NaA und Hydrosodalith, z.B. im Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, oder Gemische aus Zeolith NaA und Zeolith NaX, dann werden vergleichbare Viskositäts- und Stabilitätseigenschaften beobachtet. Wird in Beispiel 6 das saure Salz NaHSO_4 durch NaH_2PO_4 ersetzt, oder wird der Stabilisator TA 5 durch eine mengengleiche Mischung aus Oleyl-/Cetylalkohol mit Jodzahl 50 bis 55, umgesetzt mit 4 Mol bzw. 6 Mol Ethylenoxid im Verhältnis 1 : 1, ersetzt, dann werden ebenfalls gleichartige Viskositäts- und Stabilitätseigenschaften beobachtet.

...



Beispiel Nr.	6	7
stabilisierender Zusatz	1,5 % TA 5	1,5 % TA 5
% Zeolith NaA	0,5 % TAS	46
% freies Na ₂ O	0,6 % NaHSO ₄	0,35
pH-Wert der Suspension	44	13,0
Viskosität (mPa·s) bei RT	600	14 000
bei 35 °C	600	9 000
bei 50 °C	400	400
bei 70 °C	200	500
% Suspension nach 1 Tag	RT 35° 50° 70°	RT 35° 50° 70°
nach 2 Tagen	100 100 100	99 98 90
nach 5 Tagen	100 100 100	99 98 90
nach 7 Tagen	98 98 98	99 98 80
Bodensatzkonsistenz nach 1 Tag	RT 35° 50° 70°	RT 35° 50° 70°
nach 2 Tagen	B _F B _F B _F	B _F B _H B _H
nach 5 Tagen	B _F B _F B _F	B _F B _H B _H
nach 7 Tagen	B _W B _W B _W	B _W B _H B _H



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Stabilisierte, wäßrige Zeolith-Suspension, bestehend aus groß-
technisch hergestelltem Zeolith vom A-Typ, Wasser und einem
5 Stabilisatorsystem, umfassend ein praktisch wasserunlösliches,
nichtionisches Tensid als Suspensionsstabilisator, sowie ein
Stabilisierungshilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das
Stabilisierungshilfsmittel aus einem anionischen Sulfattensid
aus der Gruppe
- 10 a) Schwefelsäuremonoester primärer, geradkettiger oder verzweigter
Alkohole der Kettenlänge $C_{10}-C_{20}$, vorzugsweise $C_{12}-C_{18}$, oder
Schwefelsäuremonoester von sekundären, geradkettigen oder ver-
zweigten $C_{10}-C_{20}$ -Alkoholen in Form der wasserlöslichen
15 Salze, oder
- b) sulfatierte Umsetzungsprodukte der primären und sekundären
Alkohole gemäß a) mit Ethylenoxid, oder sulfatierte Fettsäure-
alkanolamide oder sulfatierte Fettsäuremonoglyceride in Form
der wasserlöslichen Salze,
- 20 oder aus Mischungen von a) und b) besteht.
2. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das
Stabilisatorsystem in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise
25 1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 2,5 Gew.-% enthält.
3. Suspension nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das
Verhältnis des nichtionischen Tensids als Suspensionsstabi-
lisateur zum anionischen Sulfattensid als Stabilisierungshilfsmittel
30 im Bereich 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1 liegt.
4. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß das nichtionische Tensid in Mengen von 0,2 bis 3 Gew.-%
und das Stabilisierungshilfsmittel gemäß a) und/oder b) in
35 Mengen von 0,2 bis 3 Gew.-% bei einer Gesamtmenge von 0,5 bis
5 Gew.-% vorliegen.

5. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension einen pH-Wert von weniger als 12, insbesondere von 9 bis 11 aufweist und dieser pH-Wert durch Zusatz eines sauren Salzes eingestellt ist.
- 5
6. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Zusatzes an saurem Salz, bezogen auf die gesamte Suspension, 0,2 bis 3 Gew.-% beträgt.
- 10
7. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als anionisches Sulfattensid gemäß a) den Schwefelsäuremonoester eines primären C_{12} - C_{18} -Alkanols, in Form des wasserlöslichen Salzes, oder gemäß b) den Schwefelsäuremonoester eines insbesondere mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid umgesetzten primären C_{12} - C_{18} -Alkanols, ebenfalls in Form eines wasserlöslichen Salzes, enthält.
- 15
8. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als anionisches Sulfattensid gemäß a) den Schwefelsäuremonoester eines C_{12} - C_{18} -Fettalkohols in Form des Natriumsalzes oder gemäß b) den Schwefelsäurehalbester des insbesondere mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid umgesetzten C_{12} - C_{18} -Fettalkohols, ebenfalls in Form des Natriumsalzes, enthält.
- 20
9. Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als saures Salz insbesondere eines aus der Gruppe der sauren Salze der Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, der Polyphosphorsäuren, der Borsäure und der Kieselsäure zugesetzt ist.
- 25
10. Verfahren zur Herstellung der Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den von seiner Herstellung noch feuchten Zeolith-Filterkuchen verrührt und die Stabilisierungsmittel in unverdünnter Form oder als wäßrige Konzentrate zusetzt.
- 30
- 35

...



- 24 -

11. Verwendung der Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln nach an sich bekannten Methoden, insbesondere nach der Methode der Heißsprühtrocknung einer mit der Suspension hergestellten flüssigen Ansatzmischung.
- 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 84/00247

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁴ : C 01 B 33/28; C 11 D 3/12				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁴				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. ⁴	C 01 B; C 11 D			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴				
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸		
A A A A P.X	US. A. 4072622 (D.KÜHLING et al.) 07 February 1978 &DE. A. 2527388 (cited in the application) --- GB. A. 2015488 (UNILEVER) 12 September 1979 --- EP. A. 0034387 (PROCTER & GAMBLE) 26 August 1981 --- EP. A. 0102923 (CIBA-GEIGY) 14 March 1984. see examples; claims -----	1		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search ⁹	Date of Mailing of this International Search Report ⁹			
05 November 1984 (05.11.84)	21 November 1984 (21.11.84)			
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ¹⁰			
European Patent Office				

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 84/00247 (SA 7675)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/11/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

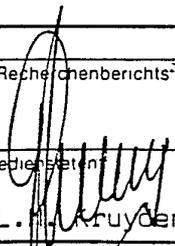
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4072622	07/02/78	NL-A- 7511466	13/04/76
		FR-A,B 2287504	07/05/76
		LU-A- 73550	19/08/76
		AU-A- 8561075	21/04/77
		BE-A- 834342	09/04/76
		DE-A,B 2527388	22/04/76
		AT-A,B 335035	25/02/77
		GB-A- 1529713	25/10/78
		US-A- 4169075	25/09/79
		JP-A- 51091898	12/08/76
		CA-A- 1062984	25/09/79
		AT-B- 354589	10/01/79
		CA-A- 1071058	05/02/80
		CH-A- 620175	14/11/80
		SE-A- 7510900	12/04/76
		US-A- 4438012	20/03/84
		SE-B- 435192	10/09/84
JP-A- 56152900	26/11/81		
GB-A- 2015488	12/09/79	BE-A- 874420	23/08/79
		NL-A- 7901668	04/09/79
		FR-A,B 2418815	28/09/79
		DE-A- 2907791	06/09/79
		JP-A- 54155200	06/12/79
		US-A- 4280920	28/07/81
		CA-A- 1133784	19/10/82
EP-A- 0034387	26/08/81	US-A- 4264466	28/04/81
		JP-A- 56159297	08/12/81
		CA-A- 1148830	28/06/83
EP-A- 0102923	14/03/84	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 84/00247

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ¹		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. ⁴ C 01 B 33/28; C 11 D 3/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ⁴	C 01 B; C 11 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ²		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN³		
Art ⁵	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ⁶	Betr. Anspruch Nr. ⁶
A	US, A, 4072622 (D. KUHLING et al.) 7. Februar 1978	1
A	& DE, A, 2527388 (In der Anmeldung erwähnt)	
A	GB, A, 2015488 (UNILEVER) 12. September 1979	
A	EP, A, 0034387 (PROCTER & GAMBLE) 26. August 1981	
P, X	EP, A, 0102923 (CIBA-GEIGY) 14. März 1984, siehe Beispiele; Patentansprüche	

<p>¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angege- ben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die bean- spruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinde- rischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die bean- spruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätig- keit beruhend betrachtet werden, wenn die veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen die- ser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Ver- bindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ²	Abschluß des internationalen Recherchenberichts ²	
5. November 1984	21 NOV. 1984	
Internationale Recherchenbehörde ¹	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten ⁷	
EUROPÄISCHES PATENTAMT	 G.L. Krudyenberg	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 84/00247 (SA 7675)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15/11/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4072622	07/02/78	NL-A- 7511466	13/04/76
		FR-A, B 2287504	07/05/76
		LU-A- 73550	19/08/76
		AU-A- 8561075	21/04/77
		BE-A- 834342	09/04/76
		DE-A, B 2527388	22/04/76
		AT-A, B 335035	25/02/77
		GB-A- 1529713	25/10/78
		US-A- 4169075	25/09/79
		JP-A- 51091898	12/08/76
		CA-A- 1062984	25/09/79
		AT-B- 354589	10/01/79
		CA-A- 1071058	05/02/80
		CH-A- 620175	14/11/80
		SE-A- 7510900	12/04/76
		US-A- 4438012	20/03/84
		SE-B- 435192	10/09/84
JP-A- 56152900	26/11/81		
GB-A- 2015488	12/09/79	BE-A- 874420	23/08/79
		NL-A- 7901668	04/09/79
		FR-A, B 2418815	28/09/79
		DE-A- 2907791	06/09/79
		JP-A- 54155200	06/12/79
		US-A- 4280920	28/07/81
		CA-A- 1133784	19/10/82
EP-A- 0034387	26/08/81	US-A- 4264466	28/04/81
		JP-A- 56159297	08/12/81
		CA-A- 1148830	28/06/83
EP-A- 0102923	14/03/84	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82