



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 650 016 A5

⑤ Int. Cl.4: C 11 D 11/00  
C 11 D 7/26  
C 11 D 17/06

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

// (C 11 D 7/26, 7:12, 7:14)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 7421/80</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 03.10.1980</p> <p>㉓ Priorität(en): 04.10.1979 US 081799</p> <p>㉔ Patent erteilt: 28.06.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.06.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Schreiber, Ronald Stanley, Highland Park/NJ (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **Verfahren zur Verhinderung der Gelierung von Bicarbonat-Carbonat-Silikat Seifenmischer-Aufschlämmungen.**

⑤⑦ Zur Verhinderung der Gelierung mischbarer und pumpfähiger Seifenmischer-aufschlämmungen, die aus Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat und Natriumsilikat bestehen, wird in einem wässrigen Medium eine geringe Menge an Zitronensäure und/oder wasserlöslichen Zitrat-ten hinzugegeben. Durch diese Zugabe kann die Bearbeitungszeit für die Seifenmischer-aufschlämmungen von einer Minute oder noch weniger auf bis zu vier Stunden ausgedehnt werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verhinderung der Gelierung mischbarer und pumpfähiger Seifenmischeraufschlammungen, die 40 bis 70 Gew.-% Feststoffe und 60 bis 30 Gew.-% Wasser enthalten, wobei die Feststoffe, bezogen auf 100 Gew.-%, zu 55 bis 85 Gew.-% aus Natriumbicarbonat, zu 5 bis 20 Gew.-% aus Natriumcarbonat und zu 5 bis 25 Gew.-% aus Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Gewichts-Verhältnis von 1:1,6 bis 1:3 bestehen, das Gewichts-Verhältnis Natriumbicarbonat:Natriumcarbonat 2:1 bis 8:1 und das Gewichts-Verhältnis Natriumcarbonat:Natriumsilikat 1:3 bis 3:1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aufschlammung unter Rühren bei einer Temperatur von 40 bis 70°C in Gegenwart von 0,1 bis 2 Gew.-% Zitronensäure, wasserlöslicher Zitrone oder deren Gemischen herstellt und nach der Herstellung der Aufschlammung noch weiter rührt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des die Gelierung verhindernden Materials 0,2 bis 1,5 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das die Gelierung verhindernde Material der Aufschlammung vor der Zugabe mindestens eines Teils des Natriumsilikats zugefügt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das die Gelierung verhindernde Material der Aufschlammung vor der Zugabe des Natriumsilikats in Form einer wässrigen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 Gew.-% zugefügt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Herstellung der Seifenmischeraufschlammung noch mindestens 15 Minuten rührt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das die Gelierung verhindernde Material aus Natriumzitat besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Seifenmischeraufschlammung 50 bis 65 Gew.-% Feststoffe und 50 bis 35 Gew.-% Wasser enthält, wobei die Feststoffe zu 60 bis 80 Gew.-% aus Natriumbicarbonat, zu 10 bis 20 Gew.-% aus Natriumcarbonat und zu 10 bis 25 Gew.-% aus Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Gewichts-Verhältnis von 1:2 bis 1:2,6 bestehen, das Gewichts-Verhältnis Natriumbicarbonat:Natriumcarbonat 3:1 bis 6:1 und das Gewichts-Verhältnis Natriumcarbonat:Natriumsilikat 1:2 bis 2:1 beträgt.

8. Verwendung der gemäss Anspruch 1 erhaltenen Aufschlammung zur Herstellung von sprühgetrockneten Kügelchen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aufschlammung in einen Sprühtrockner pumpt und diese in einem Strom erhitzten Gases zu Kügelchen trocknet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung der Gelierung wässriger Aufschlammungen, aus denen feinteilige synthetische organische Grobwaschmittel hergestellt werden können.

Synthetische organische Reinigungsmittelzusammensetzungen in freifliessender feinteiliger Form, gewöhnlich in Form von Kügelchen, stellen bekannte Grobwaschmittel dar. Bis vor etwa 40 Jahren bestanden diese Waschmittelpulver aus Seifenpulvern, die aus einer Mischung von Seife und Buildersalzen, oft Carbonaten und Silikaten, hergestellt wurden. Mit der Einführung synthetischer organischer Reinigungsmittel in grossem Massstab, die aufgrund ihrer überlegenen Waschwirkung in hartem Wasser ohne die Bildung von zu beanstandendem Seifenschaum die Seifen ersetzen, wurden beinahe unter Ausschluss von Carbonaten und Silikaten Polyphosphatbuildersalze verwendet, die ausseror-

dentlich wirksame Gerüststoffe für anionische Waschaktivstoffe, wie die höheren Fettalkoholsulfate und die Alkylarylsulfonate darstellen. Einige anionische Waschaktivstoffe schäumen jedoch übermässig und kontrolliert schäumende nicht ionische Waschaktivstoffe, die ebenfalls ausgezeichnete Reinigungsmittel darstellen, werden seit kurzem vom Verbraucher in steigenden Mengen verwendet. Ferner wurden aus ökologischen Gründen und Gründen des Umweltschutzes Phosphate aus Waschmittelformulierungen entfernt. Glücklicherweise erwiesen sich die Carbonate, Bicarbonate und Silikate als wirksame Builder für nicht ionische Waschaktivstoffe. Ausserdem sind sie umweltfreundlich.

Eine bevorzugte Methode für die Herstellung teilchenförmiger Reinigungsmittel besteht im Sprühtrocknen wässriger Dispersionen des Waschaktivstoffes und der anorganischen Buildersalze unter Bildung von Kügelchen. Diese stauben weniger, sind einheitlicher, freifliessend und attraktiver als granuliertete Produkte. Im Gegensatz zu den meisten anionischen Waschaktivstoffen lassen sich nicht ionische Waschaktivstoffe aus Seifenmischeraufschlammungen nicht gut sprühtrocknen, wenn diese mehr als 2 oder 3% nicht ionische Verbindung enthalten, es sei denn, in der Aufschlammung befindet sich ein spezieller Zusatz. Dementsprechend wurde es als zweckmässig gefunden, im wesentlichen die anorganischen Salze zu Kügelchen sprühtrocknen und dann auf deren Oberflächen die erwünschten, flüssigen Komponenten aufzusprühen, z.B. UV-Absorptionsmittel, nicht ionische Waschaktivstoffe, die so leicht von den Kügelchen absorbiert werden. Wenn merkliche Mengen Polyphosphate, wie Pentanatriumtripolyphosphat oder Tetranatriumpyrophosphat in der Seifenmischeraufschlammung enthalten sind, treten nur geringe Schwierigkeiten hinsichtlich einer vorzeitigen Gelierung oder einem Absetzen der Aufschlammung im Seifenmischer auf. Auch kann dieses Problem durch die Gegenwart wesentlicher Mengen im wesentlichen unlöslicher und nicht ionisierender anorganischer Materialien verringert werden, z.B. von Kaolinen und Zeolithen synthetischer oder natürlicher Herkunft und in einigen Fällen durch bestimmte Füllstoffe oder streckende Salze. Man hat jedoch gefunden, dass, wenn die Seifenmischeraufschlammungen im wesentlichen aus wasserlöslichem Bicarbonat, Carbonat und Silikat bestehen, die teilweise gelöst und teilweise in einem wässrigen Medium bei verhältnismässig hoher anorganischer Salzkonzentration dispergiert sind, wie in den vorliegenden Gemischen, die Seifenmischeraufschlammung dazu neigt zu erstarren, manchmal nahezu sofort nach der Zugabe des Silikats. Das Silikat wird normalerweise als wässrige Lösung zugegeben. In dieser Form ist es im Handel erhältlich. Zur Überwindung dieses Problems wurden viele Seifenmischertechniken experimentell untersucht, Variationen in den Betriebsbedingungen vorgenommen und viele Zusätze verwendet. Nach einer Reihe nicht erfolgreicher Versuche brachte die vorliegende Erfindung den ersten wesentlichen Durchbruch, nämlich, dass Zitronensäure oder lösliche Zitrone in geringen Mengen die Gelierungseigenschaften wässriger Aufschlammungen von löslichen Carbonat-Bicarbonat-Silikat Mischungen drastisch modifizieren. Die Gelierung dieser Mischungen kann hierdurch ausreichend lang verzögert werden, so dass sich der Inhalt eines Seifenmischers auspumpen und sprühtrocknen lässt, ohne dass ein Teil der Seifenmischeraufschlammung im Seifenmischer, in den Pumpleitungen, der Pumpe, in Sprühtrocknungsleitungen und in Sprühtrocknungsdüsen erstarrt.

Erfindungsgemäss wird daher die Gelierung oder das Absetzen einer mischbaren und pumpfähigen Seifenmischeraufschlammung, die einen wesentlichen Anteil an Feststoffen in einem wässrigen Medium enthält, wobei die Feststoff-

fe bedeutende Anteile Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat und Natriumsilikat aufweisen, durch die Zugabe einer kleinen Menge Zitronensäure, eines wasserlöslichen Zitrats oder Gemischen verhindert oder verzögert. Das erfindungsgemässe Verfahren zur Verzögerung der Verhinderung der Gelierung einer mischbaren und pumpfähigen Seifenmischeraufschlammung, die 40 bis 70% Feststoff und 60 bis 30% Wasser enthält, wobei die Feststoffe, bezogen auf 100%, zu 55 bis 85% aus Natriumbicarbonat, zu 5 bis 20% aus Natriumcarbonat und zu 5 bis 25% aus Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Gewichts-Verhältnis von 1:1,6 bis 1:3 bestehen und das Gewichts-Verhältnis Natriumbicarbonat:Natriumcarbonat 2:1 bis 8:1 und das Gewichts-Verhältnis Natriumcarbonat:Natriumsilikat 1:3 bis 3:1 beträgt, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Seifenmischeraufschlammung der angegebenen Zusammensetzung mit einem die Gelierung verhindernden Anteil von 0,1 bis 2 Gew.-% an Zitronensäure, wasserlöslichen Zitraten oder deren Gemischen bei 40 bis 70°C herstellt und diese Zusammensetzung während der Herstellung im Seifenmischer und danach rührt. Durch Sprühtrocknung der erfindungsgemäss hergestellten, Zitronensäure und/oder Zitrats enthaltenden Aufschlammung kann ein Produkt in Form von Kügelchen erhalten werden, die nicht ionische Waschaktivstoffe unter Bildung eines freifliessenden synthetischen organischen Grobwaschmittels zu absorbieren vermögen.

Es ist bekannt, dass man Zitronensäure und Zitrats bereits als Bestandteile von synthetischen organischen Reinigungsmittelzusammensetzungen wegen deren abtrennender Wirkung, insbesondere in bezug auf Spurenmetalle, empfohlen hat. In *Soluble Silicates, Their Properties and Uses*, Band II, Technology, von James G. Vail, veröffentlicht in der American Chemical Society Monograph Reihe, Reinhold Publishing Corporation, 1952, Seiten 97, 121, 362 und 489 ist die Verwendung von Zitronensäure oder Natriumzitrats mit Carbonaten und Silikaten für verschiedene Anwendungszwecke erwähnt, aber nicht für Seitenmischeraufschlammungen für die Sprühtrocknung der erfindungsgemässen Art, noch sind Hinweise auf eine Zugabe von Zitrats oder Zitronensäure zu Bicarbonat-Carbonat-Silikat Aufschlammungen gegeben. Obgleich man Zitronensäure schon in synthetischen organischen Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendet hat, so erfolgte dieser Zusatz nur im Hinblick auf die Wirkung der Zitronensäure oder des Zitrats bei der endgültigen Anwendung und nicht, um ein Erstarren der Aufschlammung im Seifenmischer zu verhindern.

Der Zusatz des zitronensauren Materials kann auch auf die Herstellung mischbarer, fliessfähiger und pumpfähiger Seifenmischeraufschlammungen anderer Art als von Bicarbonat-Carbonat-Silikat-Wasser Gemischen anwendbar sein, z.B. auf Aufschlammungen, die auch synthetische Zeolithe oder Polyphosphatbuildersalze enthalten, z.B. hydratisierten Zeolith 4 A und/oder Pentanatriumtripolyphosphat, wobei die Wirkung der Zitronensäure oder des wasserlöslichen Zitrats bei der Verhinderung oder Verzögerung der Gelierung oder des Absetzens von Seifenmischeraufschlammungen am ausgeprägtesten ist, wenn diese etwa 40 bis etwa 70% Feststoffe und etwa 60 bis etwa 30% Wasser enthalten, wobei die Feststoffe, bezogen auf 100%, zu etwa 55 bis etwa 85% aus Natriumbicarbonat, zu etwa 5 bis etwa 20% aus Natriumcarbonat und zu etwa 5 bis etwa 25% aus Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis von 1:1,6 bis 1:3 bestehen. Bei diesen Zusammensetzungen liegt das Verhältnis Natriumbicarbonat:Natriumcarbonat bei etwa 2:1 bis etwa 8:1 und das Verhältnis Natriumcarbonat:Natriumsilikat bei etwa 1:3 bis etwa 3:1. Der Anteil der Zitronensäure, des wasserlöslichen Zitrats, der Zitratsgemische oder der Gemische aus Zitronensäure und dem (n) Zitrats(en)

beträgt etwa 0,1 bis etwa 2% der Gesamtmischung, einschliesslich der angegebenen Salze, des Wassers und jeglicher vorhandener Hilfsstoffe.

Vorzugsweise enthält die Seifenmischeraufschlammung 50 bis 65% Feststoffe und als Rest Wasser, wobei die Feststoffe zu 60 bis 80% aus Natriumbicarbonat, zu 10 bis 20% aus Natriumcarbonat und zu 10 bis 25% aus Natriumsilikat bestehen, bei einem Verhältnis Natriumbicarbonat:Natriumcarbonat von 3:1 bis 6:1 und einem Verhältnis Natriumcarbonat:Natriumsilikat von 1:2 bis 2:1. Insbesondere enthält die Aufschlammung 50 bis 60% Feststoffe und als Rest Wasser, wobei die Feststoffe zu 60 bis 75% aus Natriumbicarbonat, zu 10 bis 20% aus Natriumcarbonat und zu 10 bis 25% aus Natriumsilikat bestehen, bei einem Bicarbonat:Carbonat Verhältnis von 4:1 bis 5:1 und einem Carbonat-Silikat Verhältnis von 1:2 bis 1,5:1. Die oben angegebenen Materialien sind mit Ausnahme des Wassers normalerweise alle fest und die Prozentsätze und Verhältnisse sind auf wasserfreie Basis bezogen, obgleich die Materialien dem Seifenmischer als Hydrate oder gelöst oder dispergiert in Wasser zugefügt werden können. Normalerweise ist das Natriumbicarbonat jedoch wasserfrei und das Natriumcarbonat besteht aus kalzinierter Soda. Es kann jedoch auch das Carbonatmonohydrat verwendet werden. Das Silikat wird der Aufschlammung gewöhnlich in Form einer wässrigen Lösung, normalerweise mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50%, z.B. von 47,5% zugefügt, vorzugsweise gegen Ende des Mischprozesses und nach der vorhergehenden Zugabe und Dispergierung sowie Lösung der Zitronensäure und/oder des Zitrats. Das verwendete Silikat hat vorzugsweise ein  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis von 1:2 bis 1:2,6, insbesondere von 1:2,3 bis 1:2,5 und vor allem von etwa oder genau 1:2,4.

Obgleich es bevorzugt wird, die Seifenmischeraufschlammung und das daraus erhältliche sprühgetrocknete Produkt, das in ein Grobwaschmittel mit nicht ionischem synthetischen organischen Waschaktivstoff übergeführt werden kann, im wesentlichen aus anorganischen Salzen herzustellen, und zwar in solcher Weise, dass die gebildeten Hohlkügelchen die in flüssiger Form aufgespritzten nicht ionischen Waschaktivstoffe zu absorbieren vermögen, und obgleich die Hilfsmittel, wie Parfüms, Farbstoffe, Enzyme, Bleichmittel und das Fliessvermögen fördernde Mittel zusammen mit den nicht ionischen Waschaktivstoffen auf die Kügelchen gesprüht oder nachträglich zugefügt werden können, ist es möglich, beständige und normalerweise feste Hilfsmittel in die anorganische Salzaufschlammung im Seifenmischer einzumischen. So können 0 bis zu 20% der Seifenmischeraufschlammung aus geeigneten Hilfsstoffen oder Streckmitteln bestehen, wobei die Streckmittel anorganische Salze, wie Natriumsulfat und Natriumchlorid umfassen. Wenn jedoch solche Hilfsstoffe vorhanden sind, macht ihr Anteil normalerweise 0,1 bis 10% aus, und oft ist ihr Gehalt auf 5% und manchmal auf 1 oder 2% begrenzt.

Obzwar die Erfindung in erster Linie auf die Verhinderung der Gelierung und des Absetzens von Seifenmischeraufschlammungen gerichtet ist, die wie beschrieben im wesentlichen aus Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat und Natriumsilikat bestehen, lassen sich im allgemeinen die Vor-  
teile der Verhinderung einer Gelierung in geringerem Umfang, wenn das Problem weniger schwerwiegend ist, auch erreichen, wenn beispielsweise unlösliche teilchenförmige Materialien, wie hydratisierte Natriumzeolithe, z.B. Zeolith 4 A, Zeolith X und Zeolith Y, die je Mol mit 5 bis 22% Wasser hydratisiert sind, in einem Anteil bis zu 50% des Feststoffgehaltes der Aufschlammung verwendet werden, wobei die Anteile Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat sowie Natriumsilikat in den oben angegebenen Bereichen

liegen. Auch wenn Pentanatriumtripolyphosphat bis zu einem solchen Anteil des Feststoffgehalts der Aufschlammung vorhanden ist, oder wenn andere Polyphosphate dieses ganz oder teilweise ersetzen, oder wenn diese vorliegen und Zeolith(e) eingemischt ist(sind), können Viskositätsverbesserungen erzielt werden. In diesen Fällen, wenn entweder der Zeolith oder das Polyphosphat oder eine Mischung beider vorhanden ist, wobei die Gesamtmenge an Zeolith und Phosphat die Hälfte des Feststoffgehaltes der Seifenmischeraufschlammung nicht überschreitet, kann ein verbessertes Fliessvermögen der Mischung wertvoll sein. Wenn Zeolith und/oder Polyphosphat vorhanden ist, macht deren Anteil normalerweise 5 bis 50% oder 10 bis 35% des Feststoffgehaltes der Aufschlammung aus.

Das verwendete, die Gelierung verhindernde Material, das sich bei der Hemmung einer Verdickung, eines Absetzens und Erstarrens der Seifenmischeraufschlammung als wirksam erwiesen hat, bevor diese unter Anwendung der üblicher Misch-, Pump- und Sprühtrocknungsvorrichtungen aus dem Mischer entfernt und sprühgetrocknet wird, ist Zitronensäure, ein wasserlösliches Zitrat, eine Mischung solcher wasserlöslicher Zitrone oder eine Mischung aus Zitronensäure und diesem(n) wasserlöslichen Zitrat(en). Da die Aufschlammung, die sowohl gelöste als auch dispergierte anorganische Salze enthält, alkalisch ist und normalerweise einen pH-Wert von 9 bis 11 oder 12 hat, wird die der Mischung normalerweise vor der Zugabe des Silikats zugefügte Zitronensäure vermutlich ionisiert und in das entsprechende Natriumsalz umgewandelt, oder mindestens rasch in ein Gleichgewicht mit ihren Ionen gebracht. Es können daher anstelle der Zitronensäure lösliche Zitrone verwendet werden, obgleich die Säure für viele Anwendungszwecke als überlegen erachtet wird. Ausser Natriumzitrat ist Kaliumzitrat brauchbar und auch Ammoniumzitrat kann eingesetzt werden, obgleich in einigen Fällen der entstehende leichte Ammoniakgeruch beanstandet werden kann. Anstelle des Zitrats kann auch eine Mischung der Säure und eines neutralisierenden Mittels, z.B. NaOH verwendet werden, und anstelle der Säure, kann man, falls gewünscht, Zitrat plus Säure, z.B. HCl verwenden.

Der Anteil der zugesetzten Zitronensäure oder des entsprechenden Zitrats reicht normalerweise nur aus, um die Gelierung der zu behandelnden Aufschlammung zu verhindern. Aus Sicherheitsgründen kann jedoch ein Überschuss von z.B. +5 bis 20% der ausreichenden Menge eingesetzt werden. Obwohl bis zu 5% Zitronensäure, des Zitrats oder der genannten Mischung, bezogen auf das Gewicht des Mischerinhaltes, zur Hemmung der Gelierung verwendet werden können, reichen 0,1 bis 2% aus, vorzugsweise 0,2 bis 1,5% und insbesondere 0,2 bis 0,5%. Bei Verwendung von Zitrat kann es erwünscht sein, den Prozentsatz des Zusatzes leicht zu erhöhen, um das schwerere Kation zu kompensieren, doch betreffen aus Gründen der Einfachheit die angegebenen Mengenteile sowohl die Säure als auch die Salzformen.

Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten zum Seifenmischer wird nicht als kritisch erachtet, mit der Ausnahme, dass es erwünscht ist, die Silikatlösung zuletzt zuzugeben, und sofern nicht zuletzt, zumindest nach der Zugabe des die Gelierung verhindernden Materials. In einigen Fällen kann das Silikat mit dem Zusatz vorgemischt werden und in anderen Fällen kann man den Zusatz mit den anderen Bestandteilen der Seifenmischerzusammensetzung vermischen, kurz nachdem der Rest der Zusammensetzung zugefügt wurde. Normalerweise wird bei der Herstellung der Mischung dem Seifenmischer etwas Wasser zugeführt, dann etwas Salz, darauf mehr Wasser und mehr Salz, sodann das die Gelierung verhindernde Mittel und das

Silikat, jedoch können Dispersionslösungen der einzelnen Bestandteile zuvor hergestellt werden, sofern möglich. Das verwendete Wasser kann Leitungswasser gewöhnlicher Härte sein. In der Theorie bevorzugt man die Verwendung von 5 entionisiertem oder destilliertem Wasser, sofern solches verfügbar ist, da einige metallische Verunreinigungen im Wasser eine auslösende Wirkung auf die Gelierung haben können.

Zur Förderung der wasserlöslichen Salze im wässrigen 10 Medium wird die Temperatur erhöht, nämlich auf 40 bis 70°C. Innerhalb dieses Bereiches beträgt die Temperatur oft 50 bis 60°C. Das Erhitzen begünstigt die Lösung der Salze und die Verdünnung der Aufschlammung und führt ihr Energie zu, was die nachfolgende Trocknung erleichtert. 15 Die Zeit bis zur Erzielung guter Aufschlammungen im Seifenmischer kann variieren, von nur 10 Minuten in kleinen Mischern bei Aufschlammungen mit höherem Feuchtigkeitsgehalt, bis zu 4 Stunden in einigen Fällen, und kann von der Durchsatzgeschwindigkeit im Trockenturm und vergleichbaren Grössen abhängen. Normalerweise betragen die 20 Vermischungszeiten im Seifenmischer jedoch 20 Minuten bis 1 Stunde, z.B. 30 Minuten. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren kann je nach den Umständen die Gelierung und das Absetzen der Mischung um 15 Minuten, 30 Minuten, 1 Stunde, 2 Stunden oder 4 Stunden verzögert werden.

Die Aufschlammung, die gleichmässig in ihr verteilte Salzpartikelchen, zum Teil aufgrund des erwünschten Effekts der Zitronensäure oder des Zitrats, enthält, wird in üblicher Weise in eine Sprühtrocknungsvorrichtung eingeführt, 30 die sich gewöhnlich neben dem Seifenmischer befindet. Zum Beispiel lässt man die Aufschlammung aus dem Seifenmischer in eine Abzugspumpe abfallen, die sie mit hohem Druck durch Sprühdüsen in einen üblichen, im Gegenstrom oder im Gleichstrom geführten Sprühtrocknungsturm drückt, 35 oder im Tröpfchen der Aufschlammung durch heisses trocknendes Gas, gewöhnlich Heizölverbrennungsprodukte, fallen und zu den gewünschten absorptionsfähigen Kügelchen getrocknet werden. Während dieser Trocknung wird aufgrund der herrschenden hohen Temperaturen ein Teil des Bicarbons 40 in Carbonat umgewandelt und Kohlendioxid freigesetzt, was die physikalischen Eigenschaften der Kügelchen zu verbessern scheint, so dass diese mehr flüssigen nicht ionischen Waschaktivstoff zu absorbieren vermögen, der anschliessend auf sie aufgesprüht wird.

Nach dem Trocknen durch das trocknende Gas bei Temperaturen von etwa 600 bis 100°C während des Passierens 45 des Turms wird im allgemeinen das Produkt auf die gewünschte Korngrösse gesiebt, z.B. 2,00 bis 0,149 mm, worauf es für die Aufsprüfung des nicht ionischen Waschaktivstoffes geeignet ist, die dabei in warmem oder gekühltem 50 (Raumtemperatur) Zustand gehalten werden. Der nicht ionische Waschaktivstoff, der in bekannter Weise auf die in einer Trommel bewegten Kügelchen gesprüht wird, besteht vorzugsweise aus einem Kondensationsprodukt von Ethylenoxid und höheren Fettalkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen. Der nicht ionische Waschaktivstoff enthält gewöhnlich etwa 3 bis 20 vorzugsweise 6 bis 12 Äthylenoxidgruppen je Molekül. Der Anteil des nichtionischen Waschaktivstoffes im 60 Endprodukt macht gewöhnlich 10 bis 25%, z.B. 15 bis 22% aus. Es können jedoch auch andere Anteile verwendet werden, sofern gewünscht, die vom Anwendungszweck des Endproduktes abhängen. Eine bevorzugte Produktformulierung enthält 15 bis 22% des nicht ionischen Waschaktivstoffes, 65 z.B. Neodol® 23-6,5 der Shell Chemical Company, 30 bis 40% Natriumbicarbonat, 20 bis 30% Natriumcarbonat, 5 bis 15% Natriumsilikat mit einem Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> Verhältnis von 1:2,4, 2% eines Fluoreszenzaufhellers, 1% eines pro-

teolytischen Enzyms, ausreichend Bläuungsmittel, um dem Produkt die gewünschte Farbe zu verleihen, 0,5 bis 3% Feuchtigkeit und 0,2 bis 4% Natriumzitat. Gegebenenfalls kann Natriumsulfat als Streckmittel vorhanden sein. Die aus dem Grundmaterial hergestellten Kügelchen, die frei von nicht ionischem Waschaktivstoff und Hilfsstoffen sind, enthalten vorzugsweise 35 oder 40 bis 60% Natriumbicarbonat, 20 oder 25 bis 45% Natriumcarbonat, 10 bis 20% Natriumsilikat, 0,2 bis 4% Natriumzitat, 0 bis 10% Hilfsstoff(e) und/oder Streckmittel sowie 1 bis 10% Feuchtigkeit. In diesen Produkten liegt das Verhältnis Natriumbicarbonat zu Natriumcarbonat normalerweise im Bereich von 1,2 bis 2,4.

Das ausserordentlich wirksame Ergebnis der Einarbeitung kleiner Prozentsätze Zitronensäure und/oder Zitat in die Seifenmischeraufschlammung ermöglicht die technische Herstellung des beschriebenen Produkts ohne die wirtschaftlich nachteiligen Ausserbetriebsetzungen und Reinigungen, die sonst durch eine vorzeitige Gelierung und ein Absetzen der Aufschlammungen im Seifenmischer verursacht werden. Der Grund für das Absetzen ist nicht vollständig bekannt, er scheint jedoch in Beziehung zur gemeinsamen Gegenwart von Silikat und Bicarbonat-Carbonat zu stehen. Obgleich es denkbar ist, dass dieses vorzeitige Absetzen durch Veränderungen der Anteile Bicarbonat, Carbonat und Silikat und eine Änderung des Silikattyps vermieden werden könnte, könnten diese Veränderungen die Eigenschaften des Grobwaschmittels nachteilig beeinflussen, so dass man bisher davon Abstand genommen hat. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können bei geringem Kostenaufwand und ohne nachteilige Wirkungen auf das Produkt die gewünschten Anteile an Buildersalzen verwendet und diese Anteile variiert werden, ohne dass man fürchten muss, dass die Aufschlammung im Mischer erstarrt. Versuche am Endprodukt zeigten keine nachteiligen Wirkungen aufgrund der Gegenwart des Zitrats und in der Tat scheint es, dass sogar einige positive Ergebnisse aufgrund der Abtrennung von Metallionen erzielt werden. In der Praxis fördert das erfindungsgemässe Verfahren die Beständigkeit von im Produkt enthaltenen Parfüms und Farbstoffen und verhindert die Entwicklung schlechter Gerüche, die von einer Zersetzung organischer Zusätze herrühren, z.B. proteolytischen Enzymen und eiweisshaltigen Materialien.

Die Gegenwart von Zitraten in den aus dem Grundmaterial hergestellten Kügelchen hat auch den erwünschten Effekt, dass in jedem der weiter zu verarbeitenden Grundkügelchen oder mit Waschaktivstoff versehenen Grundkügelchen das die Gelierung verhindernde Material enthalten ist, so dass diese, z.B. wenn ihre Korngrösse zu gering ist, leichter mit Wasser vermischt und in eine dickere Aufarbeitungsmischung für die nachfolgende Rückmischung mit regulärer Seifenmischermischung überführt werden können, als wenn das Zitat nicht in ihr enthalten ist.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile in den Beispielen und in der Beschreibung auf das Gewicht und die Temperatur bedeutet °C.

#### Beispiel 1

285 Teile entionisiertes destilliertes Wasser, 8 Teile wasserfreie Zitronensäure, 260 Teile Natriumbicarbonat und 56 Teile kalzinierte Soda (natürliche Herkunft) wurden in einem Kessel zusammengemischt, wobei man die Temperatur auf etwa 50°C hielt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 189 Teile einer wässrigen Lösung von Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis von 1:2,4 gegeben, deren Feststoffgehalt 47,5% betrug. Die gebildete Aufschlammung wurde weitere 1½ Stunden gemischt. Danach

war der Mischvorgang beendet, ohne dass irgendeine Gelierung, ein Absetzen oder ein Erstarren der Aufschlammung in der Mischvorrichtung eingetreten waren. Wenn der Gehalt an Zitronensäure in der Aufschlammung von etwa 1% auf 0,5 bzw. 1,5% gebracht wird, werden ähnliche erwünschte gelierungsverhindernde Wirkungen über einen Zeitraum von 1 bis 4 Stunden beobachtet. Anstelle der Zitronensäure kann in der obigen Formulierung mit im wesentlichen den gleichen Ergebnissen Natriumzitatdihydrat in Konzentrationen von 0,5 und 1% verwendet werden.

Aus solchen Gemischen hergestellte sprühgetrocknete Produkte, die in einem mit trocknender Luft hoher Temperatur von 400 bis 600°C betriebenen Trockenturm erhalten werden, stellen zufriedenstellende Grundmaterialien für die Absorption flüssiger nicht ionischer Waschaktivstoffe (Neodol 23-6,5) in einer Menge von 20 Gew.-% des Endproduktes dar. Die in dieser Weise sprühgetrockneten Reinigungsmittel sind gute Grobwaschmittel, die eine Trennwirkung auf Spuren von Schwermetallen ausüben und damit eine Reaktion dieser Schwermetalle mit zersetzbaren Bestandteilen der Waschmittelformulierung verhindern, z.B. in Formulierungen, die zusätzlich etwa 0,5% Parfüm enthalten, wie essentielle Öle, Aldehyde und Ketone. In den erhaltenen Produkten ist das Verhältnis Natriumbicarbonat zu Natriumcarbonat geringer als in der dem Seifenmischer zugeführten Beschickung. Aufgrund der Umwandlung des Bicarbonats in Carbonat während der Trocknungsstufe ist es auf etwa 2,1 verringert.

Wenn Kaliumzitat und/oder Ammoniumzitat die Zitronensäure oder das Natriumzitat im vorstehenden Beispiel ganz oder teilweise ersetzen, wird eine Gelierung ebenfalls verzögert. In ähnlicher Weise wird die Gelierung für einen Zeitraum verzögert, der ausreicht, um die Leerung des Seifenmischers und die Sprühtrocknung des Ansatzes ohne zu beanstandende Verdickung oder Gelierung der Aufschlammung zu ermöglichen, wenn die Anteile der Komponenten verändert werden, z.B. um  $\pm 10\%$ ,  $\pm 20\%$  und  $\pm 30\%$  für jede einzelne der Komponenten Bicarbonat, Carbonat und Silikat und der Zitronensäuregehalt von 0,2 bis 2% variiert wird. Vergleichbare Ergebnisse werden ferner erzielt, wenn man die Silikatart etwas ändert, z.B. das  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis auf 1:1,6 und 1:2,6. Die obigen Formulierungen verfestigen sich ohne den genannten Zusatz innerhalb verhältnismässig kurzer Zeit, manchmal unmittelbar nach der Zugabe nur eines Teils der Natriumsilikatlösung oder anderer Silikate in teilchenförmiger fester Form und können in diesem Zustand nicht gepumpt oder versprüht werden.

#### Beispiel 2

	Gewichtsteile
Wasser	222,0
Natriumbicarbonat	290,9
kalzinierte Soda	64,6
Natriumsilikatlösung, Feststoffgehalt 47,5%; $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$	120,7

Zu der Mischung aus Wasser, Natriumbicarbonat und kalziniertes Soda der oben angegebenen Zusammensetzung wurden gegeben: einmal 1,74 Teile Zitronensäure, einmal 1,74 Teile Ethylendiamintetraessigsäure, einmal 1,74 Teile Weinsäure, einmal 2,40 Teile Oxalsäuredihydrat, einmal 1,74 Teile Glykolsäure und einmal 1,74 Teile Adipinsäure. Dann

wurde jeder Mischung Natriumsilikatlösung zugefügt. Nur bei der Zitronensäure enthaltenden Mischung wurde die Gelierung etwa 2 Stunden verzögert, während in allen anderen Fällen die Mischung sogar schon während der Zugabe des Natriumsilikats unerwünscht dick wurde.

### Beispiel 3

31,7 Teile destilliertes entionisiertes Wasser, 41,6 Teile Natriumbicarbonat technischer Reinheit, 9,2 Teile kalziierte Soda natürlicher Herkunft und 0,25 Teile Zitronensäure, die gegen Natriumzitat austauschbar ist, wurden bei einer Temperatur von etwa 50°C zusammengemischt. Während des Mischvorgangs in einem herkömmlichen Seifenmischer wurden zu dieser Mischung 17,2 Teile einer wässrigen Lösung von Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis von 1:2,4 gegeben. Diese Lösung enthielt 47,5% Natriumsilikat und 52,5% Wasser. Die Mischung verdickt sich nicht in unerwünschter Weise bei der Zugabe der Natriumsilikatlösung, während die Zusammensetzung in Abwesenheit der Zitronensäure oder des Natriumzitrats oder eines ähnlichen erfindungsgemässen, die Gelierung verhindernden Mittels geliert. Es wird weitere 2 Stunden gerührt. Während dieser Zeit wird nach einer anfänglichen Mischperiode von 20 Minuten der Mischer ausgepumpt und sein Inhalt einem Sprühtrocknungsturm zugeführt, in dem die absorptionsfähigen Kügelchen aus Grundmaterial mit höherem Carbonatgehalt als die im Mischer zugeführte Beschickung erzeugt werden. Die Sprühtrocknung wird im Gegenstrom bei einer Einlasstemperatur des trocknenden Gases von etwa 425°C durchgeführt. Die getrockneten Kügelchen werden auf eine Korngrösse von 2,00 bis 0,149 mm ausgesiebt. Dann wird ausreichend nicht ionischer Waschaktivstoff (Neodol 23-6,5) in flüssiger, auf etwa 50°C erwärmter Form auf die Kügelchen gesprüht, um ein Produkt zu erhalten, das etwa 20% nicht ionischen Waschaktivstoff, 35% Natriumbicarbonat, 25% Natriumcarbonat, 10% Natriumsilikat, 2% Feuchtigkeit, 0,5% Natriumzitat und als Rest Hilfstoffe usw. enthält. Dieses Produkt stellt ein

ausgezeichnetes Grobwaschmittel vom Typ gesteuerter Schaumbildung dar. Das Verfahren kann so modifiziert werden, dass in der Mischung für den Seifenmischer auch kleine Prozentsätze an Hilfsstoffen vorhanden sind, z.B. 2% Fluoreszenzaufheller und 0,5% Pigmente, bezogen auf das endgültige Produkt. Bei Verwendung von Kaliumzitat anstelle des Natriumsalzes wird eine ähnliche Verhinderung der Gelierung erreicht, wobei die Verwendung des Kaliumsalzes sogar vorteilhafter sein kann, da dieses löslicher ist und dem Seifenmischer keine zusätzlichen Natriumionen zuführt.

Während bei der Vermischung und der Überführung der behandelten Aufschlammung keine Probleme auftreten, verfestigt sich die Mischung in der Mischvorrichtung, wenn der gleiche Versuch ohne Zitronensäure oder eines entsprechenden erfindungsgemässen, die Gelierung verhindernden Mittels wiederholt wird, oder sie wird bestenfalls so dick, dass sie nicht oder nur sehr schwer verarbeitet werden kann. Eine derartige Aufschlammung verursacht, selbst wenn sie gepumpt werden kann, Verstopfungen in den Leitungen und in den Sprühdüsen und beeinträchtigt in schwerwiegender Weise die technische Produktion.

Wenn die sprühgetrockneten Teilchen des Grundmaterials dieses Beispiels, gewöhnlich weil sie die erwünschte Teilchengrösse nicht aufweisen, wieder verarbeitet werden müssen, treten bei dieser Wiederverarbeitung im Seifenmischer keine Probleme auf. Mit solchen Problemen sind jedoch die wieder zu verarbeitenden sprühgetrockneten, bereits mit grossen Schwierigkeiten ohne ein die Gelierung verhinderndes Mittel hergestellten Teilchen behaftet.

Obgleich die Verbesserung der Parfümierung in Gegenwart von Zitrat als subjektiv betrachtet werden kann, scheint das Zitat Schwermetallverunreinigungen, wie Eisen, das in der Mischung vorhanden ist, abzutrennen und damit das Parfüm des Reinigungsmittels zu stabilisieren, was natürlich in gewissem Grade von der besonderen Art des Parfüms und der Empfindlichkeit des Geruchsstoffes abhängt.