



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①9

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

①1 **CH 652 416 A5**

⑤1 Int. Cl.4: C 11 D 3/12 3/12
C 11 D 3/37 3/37
C 11 D 7/20 7/20
C 11 D 17/06 17/06

// (C 11 D 3/12, 3:10)(C 11 D 7/20, 7:12)

①2 **PATENTCHRIFT A5**

<p>②1 Gesuchsnummer: 1136/82</p> <p>②2 Anmeldungsdatum: 24.02.1982</p> <p>③0 Priorität(en): 26.02.1981 US 238619 26.02.1981 US 238620 01.07.1981 US 279550</p> <p>②4 Patent erteilt: 15.11.1985</p> <p>④5 Patentschrift veröffentlicht: 15.11.1985</p>	<p>⑦3 Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>⑦2 Erfinder: Grecsek, John Jerome, Trenton/NJ (US) Giordano, Sue Wilson, North Brunswick/NJ (US) Grey, Seymour, Somerset/NJ (US)</p> <p>⑦4 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	---

⑤4 **Freifliessende sprühgetrocknete Hohlkugeln.**

⑤7 Freifliessende sprühgetrocknete Hohlkugeln für die Aufbringung eines nichtionischen Waschaktivstoffes zur Bildung von in Teilchenform vorliegenden, Gerüststoffe enthaltenden, synthetischen nichtionischen organischen Waschmittelprodukten enthalten 15 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 10 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 10 bis 50 Gew.-% Wasser enthärtenden Zeolith, bis 18 Gew.-% Natriumsilikat sowie 1 bis 20 Gew.-% Bentonit und/oder 0,05 bis 2 Gew.-% Polyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000.

PATENTANSPRÜCHE

1. Freifliessende sprühgetrocknete Hohlkugelchen für die Aufbringung eines nichtionischen Waschaktivstoffes zur Bildung von in Teilchenform vorliegenden, Gerüststoffe enthaltenden, synthetischen nichtionischen organischen Waschmittelprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass sie 15 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 10 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 10 bis 50 Gew.-% Wasser enthärtenden Zeolith, bis 18 Gew.-% Natriumsilikat sowie 1 bis 20 Gew.-% Bentonit und/oder 0,05 bis 2 Gew.-% Polyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000 enthalten.

2. Hohlkugelchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 3 Gew.-% Natriumsilikat und 1 bis 20 Gew.-% Bentonit enthalten, ihr Schüttgewicht 0,6 bis 0,9 g/cm³ beträgt, ihre Teilchengrößen in einem Bereich entsprechend einer lichten Maschenweite von 2,00 mm bis 0,149 mm liegen, der Zeolith aus einem hydratisierten Wasser enthärtenden Natriumzeolith mit 15 bis 25 Gew.-% Hydratationswasser und einer Ionenaustauschfähigkeit für Calciumionen von 200–400 Milligrammäquivalenten Calciumcarbonathärte je g an wasserfreiem Zeolith besteht, das Natriumsilikat ein Na₂O:SiO₂-molares Verhältnis von 1:1,4 bis 1:3 hat und das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat 1 bis 3 beträgt.

3. Hohlkugelchen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 13 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 35 bis 45 Gew.-% hydratisierten Zeolith, 0% Natriumsilikat, 5 bis 20 Gew.-% Bentonit und 1 bis 15 Gew.-% Wasser enthalten, das Hydratationswasser des Zeoliths ausgenommen, wobei der Zeolith aus Zeolith A mit einer äussersten mittleren Teilchengröße im Bereich von 3 bis 12 µm und einer Calciumionenaustauschfähigkeit von 250 bis 350 Milligrammäquivalenten/g sowie einer Enthärtungsgeschwindigkeit auf eine Resthärte von unter 0,01 mg/l in 10 Minuten besteht, der Bentonit ein Quellton mit einer Quellfähigkeit in Wasser von 3 bis 15 ml/g und einer Viskosität von 3 · 10⁻³ bis 30 · 10⁻³ Pa · s bei 6 gew.-%iger Konzentration in Wasser ist und das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Bereich von 1 bis 2 liegt.

4. Hohlkugelchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 bis 40 Gew.-% Wasser enthärtenden Zeolith, 4 bis 12 Gew.-% Natriumsilikat und 1 bis 15 Gew.-% Bentonit enthalten.

5. Hohlkugelchen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Schüttgewicht von 0,6 bis 0,9 g/cm³ und Teilchengrößen im Bereich entsprechend einer lichten Maschenweite von 2,00 mm bis 0,149 mm haben, der Zeolith aus einem hydratisierten, Wasser enthärtenden Zeolith mit 15 bis 25 Gew.-% Hydratationswasser und einer Ionenaustauschfähigkeit für Calciumionen von 200 bis 400 Milligrammäquivalenten Calciumcarbonathärte je g an wasserfreiem Zeolith besteht, das Natriumsilikat ein Na₂O:SiO₂-molares Verhältnis von 1:1,4 bis 1:3 hat und das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Bereich von 1 bis 3 liegt.

6. Hohlkugelchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat, 13 bis 19 Gew.-% Natriumbicarbonat, 30 bis 37 Gew.-% hydratisierten Zeolith, 5 bis 8 Gew.-% Natriumsilikat, 5 bis 8 Gew.-% Bentonit und 4 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten, das Hydratationswasser des Zeoliths ausgenommen, wobei der Zeolith aus Zeolith A mit einer äussersten mittleren Teilchengröße im Bereich von 3 bis 12 µm, einer Calciumionenaustauschfähigkeit von 250 bis 350 Milligrammäquivalenten/g und einer Enthärtungsgeschwindigkeit auf eine Resthärte von unter 0,01 mg/l in 10 Minuten besteht, das Natriumsilikat ein Na₂O:SiO₂-molares Verhältnis von 1:2 bis 1:2,4 hat, der Bentonit aus einem Quellton mit einer Quellfähigkeit in Wasser von 3 bis 15 ml/g und einer Viskosität von 3 · 10⁻³ bis 30 · 10⁻³

Pa · s bei 6 gew.-%iger Konzentration in Wasser besteht und das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Bereich von 1 bis 2 liegt.

7. Hohlkugelchen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Schüttgewicht 0,6 bis 0,8 g/cm³ beträgt, sie 0,1 bis 2 Gew.-% Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000 enthalten und der Bentonit aus Wyoming Bentonit mit einer Quellfähigkeit von 7 bis 15 ml/g sowie einer Viskosität von 8 · 10⁻³ bis 30 · 10⁻³ Pa · s bei 6 10 gew.-%iger Konzentration in Wasser besteht.

8. Hohlkugelchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 bis 40 Gew.-% Wasser enthärtenden Zeolith, 4 bis 18 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 bis 2 Gew.-% Polyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000 15 enthalten.

9. Hohlkugelchen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Schüttgewicht von 0,5 bis 0,8 g/cm³ und Teilchengrößen im Bereich entsprechend einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,149 mm haben, der Zeolith aus 20 hydratisiertem, Wasser enthärtenden Natriumzeolith mit 15 bis 25 Gew.-% Hydratationswasser und einer Ionenaustauschfähigkeit für Calciumionen von 200 bis 400 Milligrammäquivalenten Calciumcarbonathärte je g an wasserfreiem Zeolith besteht, das Natriumsilikat ein Na₂O:SiO₂-molares Verhältnis 25 von 1:1,4 bis 1:3 hat und das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Bereich von 1 bis 3 liegt.

30 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf freifliessende sprühgetrocknete Hohlkugelchen, die für die Aufbringung eines nichtionischen Waschaktivstoffes zur Bildung von in Teilchenform vorliegenden Gerüststoffe enthaltenden, synthetischen nichtionischen organischen Waschmittelprodukten geeignet sind. Die erfindungsgemässen Hohlkugelchen sind im wesentlichen von anorganischer Beschaffenheit und sie 35 enthalten Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Zeolith, Natriumsilikat sowie Bentonit und/oder Polyacrylat. Die 40 erfindungsgemässen Hohlkugelchen können nichtionische waschaktive Stoffe in flüssiger Form absorbieren, so dass man freifliessende, teilchenförmige Waschmittelzusammensetzungen, die Gerüststoffe enthalten, herstellen kann. Trotz der Gegenwart von Zeolith und Silikat, die in den Hohlkugel- 45 chen enthalten sind, weisen die genannten Waschmittelzusammensetzungen verbesserte Eigenschaften auf und auf den mit diesen Waschmitteln gewaschenen Materialien lagert sich weniger Rückstand ab als bei der Verwendung mit bekannten Waschmitteln.

50 In den vergangenen Jahren wurden synthetische organische Waschmittelzusammensetzungen, die Wasser weichmachende Aluminiumsilikate, wie Zeolithe, enthalten, auf den Markt gebracht. In diesen Zusammensetzungen, die auch einen synthetischen organischen Waschaktivstoff oder ein 55 oberflächenaktives Mittel enthalten, wirkt der Zeolith als Abtrennmittel für das Calcium und als Gerüststoff für den organischen Waschaktivstoff, so dass die Reinigungseigenschaften insbesondere in hartem Wasser verbessert werden. In diesen Zusammensetzungen wird als Gerüststoff und als 60 die Korrosion verhindernder Zusatz auch Natriumsilikat verwendet, um die Aluminiumteile der Waschmaschine, die während des Waschvorganges mit wässrigen Lösungen der Waschmittelzusammensetzung in Berührung kommen, zu schützen. Die Silikate können auch brauchbar sein, um nach- 65 teiligen Wirkungen der Magnesiumionen im Waschwasser entgegenzuwirken, die diese auf die Waschaktivität der Waschmittelzusammensetzung haben können. Ausserdem nimmt man an, dass das Silikat die Bildung beständigerer

Hohlkugeln fördert, insbesondere wenn diese durch Sprühtrocknung einer Crutcher Mischung der Komponenten der Waschmittelzusammensetzung hergestellt werden. Man weiss jedoch, dass Zeolithe oft dazu neigen, auf der Wäsche, die in wässrigen, diese Zeolithe enthaltenden Reinigungsmedien gewaschen wurde, einen merklichen Rückstand zu hinterlassen, und es wurde schon verschiedentlich berichtet, dass die Gegenwart eines Silikats in einem solchen Medium zusammen mit Zeolith die Menge des abgelagerten Rückstandes erhöht.

Bentonit, ein Quellton, mit verhältnismässig geringer Austauschfähigkeit für die Wasserhärte verursachenden Ionen wurde schon für die Verwendung in verschiedenen Reinigungsprodukten vorgeschlagen, wie in Seifenriegeln und Waschmitteln, in denen er oft jedoch hauptsächlich als Füllstoff diente. In einigen Fällen wird jedoch behauptet, dass er auch andere Funktionen erfüllt. Z.B. wird in der US-Patentschrift 4 166 039 angegeben, dass er die Bildung einer homogenen Waschmittelaufschlammung unterstützt, wenn solche Aufschlammungen Phosphat(e) enthalten. Normalerweise vermeidet man jedoch die Einarbeitung von Tonen in Waschmittelzusammensetzungen, da sie unlöslich sind, und man vermutet, dass sie auf den zu waschenden Materialien abgelagert werden. Tatsächlich stellt die Entfernung von Ton-schmutz einen der Tests dar, die zur Bewertung der Wasch-wirksamkeit angewandt werden. Obwohl man annehmen musste, dass der Zusatz von Bentonit die Probleme nur verschlimmern würde, die beim Waschen von Wäsche mit wässrigen Waschmitteln auftreten, die Zeolith und Silikat enthalten, wurde überraschenderweise gefunden, dass das Ablagerungsproblem verringert wird. Ausserdem wird die Bindung von Calciumionen verbessert.

Als Bestandteile von Waschmittelzusammensetzungen wurden auch schon Polyacrylate, oft mit verhältnismässig hohem Molekulargewicht vorgeschlagen. Sie werden als Komponenten von pulvrigen und aufgeschlammten Waschmitteln beschrieben und als Ersatzstoffe für Phosphatgerüststoffe in kein Phosphat enthaltenden Waschmitteln empfohlen. Es ist bekannt, dass die Polyacrylate Dispergiereigenschaften besitzen, und ein Hersteller dieser Materialien hat sie für die Verwendung für Dispergierzwecke empfohlen, z.B. zum Aufrechterhalten der Suspension von Pigmenten in Anstrichen. Ausserdem ist bekannt, dass sie in bestimmten wässrigen Medien die Ablagerung unlöslicher Calciumverbindungen sowie die erneute Ablagerung unlöslicher Substanzen auf gewaschener Wäsche hemmen. Obgleich man Polyacrylate bereits in Waschmittelzusammensetzungen eingearbeitet hat, sind die vorliegenden Crutcher Mischungen, die aus ihnen hergestellten Hohlkugeln sowie die Waschmittelzusammensetzungen neu. Man hat gefunden, dass die sehr geringe Menge einer bestimmten Polyacrylat-Art in den angegebenen Formulierungen mit den anderen Komponenten dieser Formulierungen zusammenwirkt und zu einem verbesserten Produkt mit erhöhter Reinigungswirksamkeit führt. Dieses Produkt kann mit praktisch durchführbaren Massnahmen hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen freifliessenden Hohlkugeln, die sich zur Herstellung der weiter oben definierten Waschmittel eignen, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie 15 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 10 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 10 bis 50 Gew.-% Wasser enthärtenden Zeolith, bis 18 Gew.-% Natriumsilikat sowie 1 bis 20 Gew.-% Bentonit und/oder 0,05 bis 2 Gew.-% Polyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000 enthalten.

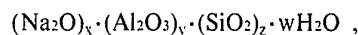
Diese Produkte enthalten normalerweise 1 bis 15 Gew.-% Feuchtigkeit und können in organische Waschmittelzusammensetzungen übergeführt werden, indem man einen in flüssigem Zustand befindlichen nichtionischen Waschaktivstoff

aufbringt, der absorbiert wird, so dass ein freifliessendes Produkt entsteht. Normalerweise wird ein solcher Anteil des Waschaktivstoffes verwendet, dass das endgültige Waschmittel etwa 8 bis 30 Gew.-% an Waschaktivstoff enthält. Die Gegenwart des Polyacrylats erhöht die Absorptionsfähigkeit der Hohlkugeln für den flüssigen nichtionischen Waschaktivstoff. Oft wird auch die Sprühtrocknung bei der Herstellung der Waschmittelzusammensetzungen verbessert, so dass weniger Material an den Wandungen des Trockners haften bleibt, wodurch die Durchsatzgeschwindigkeit durch den Sprühtrocknungsturm erhöht und die Anzahl der erforderlichen Reinigungen verringert wird.

Die verschiedenen Komponenten für die erfindungsgemässen Hohlkugeln sind mit Ausnahme des Wassers normalerweise fest, obgleich, wenn sie in den Crutcher gegeben werden, einige in Form von Hydraten oder gelöst oder dispergiert in einem wässrigen Medium, wie Wasser, vorliegen können. Das Natriumbicarbonat ist gewöhnlich wasserfrei und das Natriumcarbonat wird im allgemeinen in Form calcinierter Soda verwendet. Falls gewünscht, können jedoch auch die Carbonathydrate, wie das Monohydrat, verwendet werden. Das Silikat wird gewöhnlich als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von normalerweise 40 bis 50%, z.B. 47,5%, zum Crutcher gegeben, vorzugsweise gegen Ende des Mischverfahrens. Das verwendete Silikat hat gewöhnlich ein Na₂O:SiO₂-molekulares Verhältnis von 1:1,4 bis 1:3, vorzugsweise von 1:1,6 bis 1:2,4 oder 1:2,6 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,4.

Die verwendeten Zeolithe umfassen insbesondere sowohl natürliche als auch synthetische kristalline, amorphe und gemischt kristallinamorphe Zeolithe, die den Calcium-Härteionen im Waschwasser zufriedenstellend rasch und ausreichend wirksam entgegenwirken. Vorzugsweise vermögen diese Materialien ausreichend schnell mit den Calciumionen zu reagieren, so dass sie allein oder im Zusammenwirken mit anderen Enthärtungsmitteln im Waschmittel das Waschwasser weichmachen, bevor diese Ionen mit anderen Komponenten des synthetischen organischen Waschmittels nachteilige Reaktionen eingehen können. Die in den Hohlkugeln enthaltenen Zeolithe können als solche charakterisiert werden, die eine hohe Austauschfähigkeit für das Calciumion besitzen, normalerweise von 200 bis 400 oder mehr mg Äquivalenten Calciumcarbonathärte je g Aluminiumsilikat, vorzugsweise von 250 bis 350 mg Äquivalenten je g. Auch weisen sie vorzugsweise eine Enthärtungsgeschwindigkeit auf eine Resthärte von 0,02 bis 0,05 mg CaCO₃/l in einer Minute, vorzugsweise von 0,02 bis 0,03 mg/l und weniger als 0,01 mg/l in 10 Minuten auf, sämtlich auf wasserfreien Zeolith bezogen.

Obgleich auch andere ionenaustauschende Zeolithe in den Hohlkugeln enthalten sein können, haben die normalerweise für die erfindungsgemässen Zwecke bevorzugt eingesetzten feinteiligen synthetischen Zeolithgerüststoffe die Formel



in der x = 1, y = 0,8–1,2, vorzugsweise etwa 1, z = 1,5–3,5, vorzugsweise 2–3 oder etwa 2 und w = 0–9, vorzugsweise 2,5–6 ist.

Der Zeolith sollte vorzugsweise ein einwertiger Kationen austauschender Zeolith sein, d.h. insbesondere ein Aluminiumsilikat eines einwertigen Kations, wie von Natrium, Kalium, Lithium (wenn möglich) oder eines anderen Alkalimetalls, Ammonium oder Wasserstoff (manchmal). Vorzugsweise ist das einwertige Kation des eingesetzten Zeoliths ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium oder Kalium und vor allem Natrium.

Kristalline Zeolitharten, die zumindest teilweise als gute Ionenaustauscher in den Hohlkugeln brauchbar sind,

umfassen insbesondere Zeolithe mit den Kristallstrukturen A, X, Y, L, Mordenit und Erionit, von denen die Typen A, X und Y bevorzugt werden. Auch Mischungen dieser Molekularsiebzeolithe können brauchbar sein, insbesondere wenn Zeolith A vorhanden ist. Diese kristallinen Zeolith-Arten sind bekannt und insbesondere in «Zeolite Molecular Sieves» von Donald W. Breck, John Wiley & Sons, 1974 beschrieben. Typische im Handel erhältliche Zeolithe mit den zuvor genannten Strukturen sind in der Tabelle 9.6 auf den Seiten 747 bis 749 des vorstehend genannten Buches aufgeführt. Einige dieser und andere geeignete Zeolithe sind als Gerüststoffe für Waschmittelzusammensetzungen in einer Reihe der in den letzten Jahren veröffentlichten Patentschriften beschrieben.

Der in den erfindungsgemässen Hohlkugeln enthaltene Zeolith besteht gewöhnlich aus einem synthetischen Zeolith und ist oft durch ein Netzwerk von im wesentlichen gleich grossen Poren im Bereich von etwa 0,3 bis 1,0 nm, oft von etwa 0,4 nm (normal) charakterisiert, wobei diese Grösse an der Einheitsstruktur des Zeolithkristalls ermittelt wurde. Bevorzugt wird der Typ A oder eine ähnliche Struktur, wie sie insbesondere auf Seite 133 des obengenannten Buches beschrieben ist. Gute Ergebnisse wurden insbesondere mit einem 4-A-Zeolithmolekularsieb erzielt, in dem das einwertige Kation des Zeoliths Natrium ist und die Porengrösse des Zeoliths etwa 0,4 nm beträgt. Diese Zeolithmolekularsiebe sind in der US-Patentschrift 2 882 243 beschrieben, wo sie als Zeolith A bezeichnet sind.

Die Zeolithmolekularsiebe können in einer entwässerten oder calcinierten Form hergestellt werden, die etwa 0 oder etwa 1,5 bis 3% Feuchtigkeit enthält, oder in einer hydratisierten oder mit Wasser beladenen Form, die weiteres gebundenes Wasser in einer Menge von etwa 4% bis zu etwa 36% des gesamten Zeolithgewichts enthält, je nach der Art des verwendeten Zeoliths. Die Wasser enthaltende hydratisierte Form des Zeolithmolekularsiebs, das vorzugsweise zu etwa 15 bis 70% hydratisiert ist, wird für die Hohlkugeln bevorzugt, wenn ein solches kristallines Produkt verwendet wird. Die Herstellung solcher Kristalle ist bekannt. Z.B. werden bei der Herstellung des obengenannten Zeolith A die hydratisierten Zeolithkristalle, die sich im Kristallisationsmedium bilden, wie wasserhaltigem amorphem Natriumaluminiumsilikatgel, ohne Hochtemperatur-Dehydratisierung verwendet (Calcinierung auf einen Wassergehalt von 3% oder weniger, die normalerweise bei der Herstellung solcher Kristalle für Katalysatoren z.B. Crackkatalysatoren angewandt wird). Der kristalline Zeolith ist entweder vollständig oder partiell hydratisiert, kann durch Abfiltrieren der Kristalle vom Kristallisationsmedium gewonnen und an der Luft bei Umgebungstemperaturen getrocknet werden, so dass sein Wassergehalt etwa 5 bis 30%, vorzugsweise etwa 10 bis 25%, wie 17 bis 22% beträgt. Der Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Zeolithmolekularsiebs kann jedoch viel niedriger sein als zuvor angegeben. In diesem Fall wird der Zeolith gewöhnlich während des Mischvorganges und anderer Verfahrensstufen hydratisiert.

Der Zeolith sollte vorzugsweise in feinteiligem Zustand vorliegen mit einem höchsten Teilchendurchmesser von bis zu 20 µm, z.B. von 0,005 oder 0,01 bis 20 µm, vorzugsweise von 0,01 bis 15 µm und insbesondere von 0,01 bis 8 µm mittlerer Teilchengrösse, z.B. von 3 bis 7 oder 12 µm in kristallinem Zustand und von 0,01 bis 0,1 µm, z.B. von 0,01 bis 0,05 µm in amorphem Zustand. Obgleich die äussersten Teilchengrössen viel geringer sind, haben die Zeolithteilchen gewöhnlich Teilchengrössen entsprechend einer lichten Maschenweite von 0,149 bis 0,037 mm, vorzugsweise von 0,105 bis 0,044 nm. Zeolithe mit geringerer Teilchengrösse bilden oft in unerwünschter Weise Staub und solche mit grösseren Teilchengrössen können die Carbonat-Bicarbonatteilchen auf die sie während des Sprühtrocknens einer Cruttermischung zur Bil-

dung der Hohlkugeln abgelagert werden können, nicht ausreichend und zufriedenstellend überziehen.

Der in den Hohlkugeln enthaltene Bentonit besteht vorzugsweise aus einem kolloidalen Ton (Aluminiumsilikat) enthaltenden Montmorillonit. Montmorillonit ist ein hydratisiertes Aluminiumsilikat, in dem etwa $\frac{1}{2}$ der Aluminiumatome durch Magnesiumatome ersetzt sein können und mit dem variierende Mengen an Wasserstoff, Natrium, Kalium, Magnesium und anderen Metallen lose verbunden sein können. Der Bentonit, der vorliegend speziell für die Herstellung der erfindungsgemässen Hohlkugeln beschrieben wird, ist als Natriumbentonit (oder Wyoming oder Western Bentonit) bekannt, der normalerweise aus einem hellen bis cremefarbenen unfehlbaren Pulver besteht und in Wasser eine kolloidale Suspension mit stark thixotropen Eigenschaften bildet. In Wasser beträgt das Quellvermögen des Tons gewöhnlich 3 bis 15 ml/g, vorzugsweise 7 bis 15 ml/g und seine Viskosität in 6 gew.-%iger Konzentration in Wasser gewöhnlich $3 \cdot 10^{-3}$ bis $30 \cdot 10^{-3}$ Pa·s (3 bis 30 Centipoise), vorzugsweise $8 \cdot 10^{-3}$ bis $30 \cdot 10^{-3}$ Pa·s (8 bis 30 Centipoise). Bevorzugte Quellbentonite dieser Art sind die unter dem Warenzeichen Thixo-Jel von der Benton Clay Company, einer Tochtergesellschaft der Georgia Kaolin Co. vertriebenen technischen Bentonite. Bei diesen Materialien handelt es sich um selektiv geschürfte und aufbereitete Bentonite, von denen die als Thixo-Jel Nr. 1, 2, 3 und 4 bezeichneten als am brauchbarsten angesehen werden. Sie haben in 6 gew.-%iger Konzentration in Wasser einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 9,4, einen maximalen freien Feuchtigkeitsgehalt von etwa 8% und ein spezifisches Gewicht von etwa 2,6. In pulverisierter Form passieren etwa 85% ein Sieb mit einer leichten Maschenweite von 0,074 mm. Bei diesen Materialien macht der Prozentsatz an austauschbarem Calciumoxid etwa 1 bis 1,8% aus und der an Magnesiumoxid normalerweise 0,04 bis 0,41%. Typische chemische Analysen dieser Materialien ergeben 64,8 bis 73,0% SiO₂, 1,4 bis 1,8% Al₂O₃, 1,6 bis 2,7% MgO, 1,3 bis 3,1% CaO, 2,3 bis 3,4% Fe₂O₃, 0,8 bis 2,8% Na₂O und 0,4 bis 7,0% K₂O. Obgleich diese Bentonite bevorzugt werden, können sie durch äquivalente Materialien anderer Herkunft ersetzt werden.

Das in den erfindungsgemässen Hohlkugeln enthaltene Polyacrylat besteht aus einem Polyacrylat mit niedrigerem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis 3000 und insbesondere von 1000 bis 2000 oder etwa 2000. Das Polyacrylat kann partiell oder vollständig neutralisiert sein, z.B. zu etwa der Hälfte oder einem Drittel als Natriumsalz vorliegen. Obgleich anstelle des beschriebenen Natriumpolyacrylats modifizierte Polyacrylate verwendet werden können, einschliesslich einiger anderer Alkalimetallpolyacrylate und hydroxylierter Polyacrylate, bevorzugt man, dass eine solche Substitution auf einen geringeren Anteil beschränkt ist und vorzugsweise ist das Polyacrylat ein unsubstituiertes Natriumpolyacrylat. Diese Materialien sind von der Alco Chemical Corporation unter der Bezeichnung Alcosperse erhältlich. Die Natriumpolyacrylate liegen als klare bernsteinfarbene Flüssigkeit oder Pulver vor, mit einem Feststoffgehalt der Lösungen von etwa 25 bis 40%, z.B. 30% und einem pH-Wert der Lösungen oder einer 30%igen wässrigen Lösung des Pulvers von etwa 7,5 bis 9,5, z.B. etwa 9. Diese Materialien sind vollständig in Wasser löslich und werden als Dispergiermittel verwendet. Sie besitzen die Fähigkeit, Calciumionen zu binden und werden zur Verhinderung einer Abscheidung unlöslicher Calciumverbindungen aus wässrigen Lösungen verwendet.

Die Gegenwart des Polyacrylats, selbst in sehr geringer Menge, fördert die Vermischung der verschiedenen Bestandteile der Cruttermischung, einschliesslich des in bevorzugten Formulierungen verwendeten Ultramarin-Blau, das, wenn

es schlecht verteilt ist, die mit dem aus den Hohlkugelchen hergestellten Waschmittel gewaschene Wäsche verfärben kann. Das Polyacrylat unterstützt auch die gleichmässige Verteilung von Fluoreszenzaufhellern in der Crutcher Mischung und in der Waschmittelzusammensetzung, so dass gleichmässig weisse Wäsche erhalten wird. Ausserdem macht das Polyacrylat das gesamte Endprodukt (den nichtionischen Waschaktivstoff ausgenommen) homogener. Gegebenenfalls vorhandene Hilfsmittel zur Verhinderung einer Gelbildung und des Absetzens von anorganischem Material in der Crutcher Mischung während des Mischvorganges und des Stehens der Mischung werden in der Regel gleichmässiger in der Crutcher Mischung dispergiert, so dass ihre Wirksamkeit verbessert wird. Schliesslich macht das Polyacrylat die durch Sprühtrocknung gebildeten Hohlkugelchen absorptionsfähiger für den auf die Hohlkugelchen in flüssigem Zustand aufgesprühten nichtionischen Waschaktivstoff. In einigen Fällen wird das Aufnahmevermögen der Kugelchen für den Waschaktivstoff verbessert, wobei sie dennoch freifliessend bleiben. Auch der Sprühtrocknungsvorgang wird verbessert, da weniger versprühtes Material an den Wandungen des Trockners haften bleibt, wodurch die Durchsatzgeschwindigkeit durch den Sprühtrocknungsturm erhöht und die Anzahl der erforderlichen Reinigungen verringert wird.

Das einzige andere Material, das für die Herstellung der Hohlkugelchen erforderlich ist, ist Wasser und während des Trocknens der Hohlkugelchen kann deren Feuchtigkeitgehalt verringert werden, so dass das Produkt nahezu wasserfrei ist. Zwar wird entionisiertes Wasser bevorzugt, so dass der Gehalt an Härte verursachenden Ionen sehr gering sein kann und der Gehalt an Metallionen, die eine Zersetzung der in den endgültigen Hohlkugelchen und im Waschmittel enthaltenen organischen Materialien herbeiführen können, weitestgehend verringert wird, doch kann auch normales Stadtwasser oder Leitungswasser verwendet werden. Normalerweise liegt die Härte des Wassers unter 150 ppm als CaCO_3 , vorzugsweise unter 100 ppm und insbesondere unter 50 ppm.

Da angemessen konzentrierte wässrige Crutcher Mischungen aus Silikat, Carbonat, Bicarbonat, Zeolith sowie Bentonit und/oder Polyacrylat im Crutcher aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten «ausfrieren» können, wenn sie in diesem über eine zulässige Zeit gehalten werden, sind bei Verwendung von Silikat und damit auch in den fertigen Hohlkugelchen und in der Waschmittelzusammensetzung vorzugsweise Hilfsmittel zugegen, die eine vorzeitige Verfestigung oder Gelbildung der Mischung verhindern. Am vorteilhaftesten umfassen diese Hilfsmittel Zitronensäure und Magnesiumsulfat. Anstelle der Zitronensäure können auch lösliche Zitate, wie Natriumzitat verwendet werden. Zwar wird vorzugsweise wasserfreies Magnesiumsulfat eingesetzt, jedoch können auch verschiedene Hydrate des Magnesiumsulfats, wie Epsomsalze verwendet werden. Auch Magnesiumzitat kann eingesetzt werden. Anstelle des bevorzugten die Gelbildung verhindernden Systems können andere geeignete Systeme verwendet werden, um die Crutcher Mischung in fließfähigem Zustand zu halten, wie Natriumsesquicarbonat, das einen Teil des Natriumcarbonats und Natriumbicarbonats ersetzen kann.

Nach der Herstellung der Hohlkugelchen können zusammen mit dem nichtionischen Waschaktivstoff oder getrennt von diesem verschiedene Hilfsstoffe, wie Parfums, Enzyme, Farbstoffe, Bleichmittel und das Fließvermögen fördernde Substanzen, auf diese gesprüht werden, damit diese Stoffe nicht während des Sprühtrocknungsvorganges beeinträchtigt werden und auch, damit ihre Gegenwart in den sprühtrockneten Hohlkugelchen nicht die Absorption des nichtionischen Waschaktivstoffes hemmt. Wenn die verwendeten Hilfsstoffe jedoch beständig und normalerweise fest sind, können sie

auch mit den anorganischen Salzen der Crutcher aufschlammung gemischt werden. So können Farbstoffe und Fluoreszenzaufheller normalerweise in der Crutcher Mischung enthalten sein, aus der die Hohlkugelchen gebildet werden. Der bevorzugte Farbstoff ist Ultramarin-Blau, jedoch können auch andere beständige Pigmente und Farbstoffe zusammen mit ihm oder an seiner Stelle verwendet werden. Der bevorzugteste Fluoreszenzaufheller ist Tinopal 5 BM. Es können jedoch auch verschiedene andere Aufheller für Baumwolle, z.B. die manchmal als CC/DAS-Aufheller bezeichneten verwendet werden, die vom Reaktionsprodukt aus Cyanurchlorid und dem Dinatriumsalz von Diaminostilbendisulfonsäure abgeleitet sind, einschliesslich Modifizierungen in bezug auf die Substituenten am Triazinring und den aromatischen Ringen. Diese Aufhellerklasse ist auf dem Gebiet der Waschmittel bekannt und wird meistens dann angewandt, wenn im Endprodukt keine Bleichmittel enthalten sind. Wenn Bleichmittel zugegen sind, können gegenüber diesen Mitteln beständige Aufheller verwendet werden. Zu diesen gehören die Benzidinsulfondisulfonsäuren, Naphtotriazolylstilbensulfonsäuren und Benzimidazolylsterivate. Polyamid aufheller, die ebenfalls vorhanden sein können, umfassen Aminocumarin- oder Diphenylpyrazolinderivate, und Polyester aufheller, die ebenfalls zugegen sein können, umfassen Naphthotriazolylstilbene. Alle diese Aufheller werden normalerweise in Form ihrer löslichen Salze verwendet, können aber auch als Säuren zugesetzt werden. Die Baumwollaufheller enthalten gewöhnlich einen grösseren Anteil an Aufhellersystemen.

Von den Materialien, die nachträglich auf die sprühtrockneten Hohlkugelchen aufgebracht werden können, ist das wichtigste natürlich der nichtionische Waschaktivstoff. Obgleich verschiedene nichtionische Waschaktivstoffe mit zufriedenstellenden physikalischen Eigenschaften verwendet werden können, einschliesslich Kondensationsprodukten aus Ethylenoxid und Propylenoxid untereinander und mit Hydroxylgruppen enthaltenden Basen, wie Nonylphenol und Alkoholen vom Oxo-Typ, bevorzugt man als nichtionischen Waschaktivstoff gewöhnlich ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und höheren Fettalkoholen. In diesen Produkten enthält der höhere Fettalkohol 10 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatome und der nichtionische Waschaktivstoff enthält etwa 3 bis 20 Ethylenoxidgruppen je Mol, vorzugsweise 6 bis 12. Diese Waschaktivstoffe werden von der Shell Chemical Company hergestellt und sind unter den Handelsbezeichnungen Neodol 23-6,5 und 23-7 erhältlich.

Als Enzympräparat, das ebenfalls normalerweise nachträglich auf die Hohlkugelchen aufgebracht wird, kann ein beliebiges der im Handel erhältlichen Produkte verwendet werden, einschliesslich Alcalase (Hersteller Novo Industri, A/S) und Maxatase, die beide alkalische Proteasen (Subtilisin) sind. Obgleich alkalische Proteasen bevorzugt werden, können auch amylytische Enzyme, wie α -Amylase sowie proteolytische Enzyme verwendet werden. Die genannten Zusammensetzungen enthalten gewöhnlich aktive Enzyme zusammen mit einem inerten pulverigen Träger, wie Natrium- oder Calciumsulfat, wobei der Anteil des aktiven Enzyms beträchtlich variieren kann, gewöhnlich von 2 bis 80% in den handelsüblichen Präparaten. Die verwendeten Parfums, die gewöhnlich hitzeempfindlich sind, können flüchtiges Lösungsmittel enthalten, wie Alkohol, und bestehen normalerweise aus synthetischen Parfums, manchmal vermischt mit natürlichen Komponenten, und enthalten im allgemeinen Alkohole, Aldehyde, Terpene, Fixative und andere normale Bestandteile von Parfums. Im vorliegenden Fall sind die Fließeigenschaften fördernde Mittel, wie Spezialtöne, die manchmal zu Waschmitteln gegeben werden, weil sie deren Fließfähigkeit verbessern und die Klebrigkeit verschiedener

Zusammensetzungen verringern, unnötig, möglicherweise zum Teil aufgrund der Gegenwart des Bentonits und/oder des Polyacrylats. Sie können jedoch, falls gewünscht, zuge-setzt werden, um die Fließfähigkeit weiter zu verbessern.

Die Anteile der verschiedenen Komponenten in den Hohlkugelchen sind so beschaffen, dass letztere freifliessend sind und den in flüssigem Zustand aufgebrauchten nichtionischen Waschaktivstoff ausreichend absorbieren, so dass das durch Einarbeiten dieses Waschaktivstoffs letztlich gebildete Waschmittel ebenfalls zufriedenstellend freifliessend ist. Selbstverständlich muss das aus den Hohlkugelchen hergestellte Waschmittel ein wirksames Reinigungsmittel sein, wobei die vorhandenen Gerüststoffe oder Buildersalze die Wirkung des organischen Waschaktivstoffes in wässrigen Lösungen unterstützen. Wichtig ist ferner, dass das gebildete Produkt nicht zu einer unerwünschten Ablagerung von Zeolithteilchen, möglicherweise zusammen mit anderen Substanzen, wie den normalerweise wasserlöslichen Silikaten auf den gewaschenen Materialien führt. Man hat festgestellt, dass angemessen zufriedenstellende Hohlkugelchen, die diesen Zweck erfüllen, bei Gegenwart von Silikat 15 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 10 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 20 bis 40 Gew.-% wasserenthärtenden Zeolith 3 oder 4 bis 12 Gew.-% Natriumsilikat und 1 bis 15 Gew.-% Bentonit als aktive Komponenten enthalten können, ferner 1 bis 15 Gew.-% Wasser. In diesen Hohlkugelchen liegt der Zeolith vorzugsweise als Natriumzeolith mit 15 bis 25 Gew.-% Hydratationswasser vor. Vorzugsweise ist dieser Zeolith Zeolith A. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat beträgt 1 bis 3, wobei die Hohlkugelchen ein Schüttgewicht von 0,6 bis 0,9 g/cm³, vorzugsweise von 0,7 bis 0,8 g/cm³ haben und die Teilchengrößen der Hohlkugelchen lichten Maschenweiten von 2,00 bis 0,149 mm entsprechen, d.h. ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm passieren und auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,149 mm liegen bleiben, vorzugsweise lichten Maschenweiten von 2,00 mm bis 0,25 mm. Weitere bevorzugte Anteile der Komponenten sind 20 bis 25% Natriumcarbonat, 13 bis 19% Natriumbicarbonat, 30 bis 37% hydratisierter Zeolith, 5 bis 8 oder 10% Natriumsilikat, 5 bis 8% Bentonit und 4 bis 10% Wasser, das Hydratationswasser des Zeoliths ausgenommen. In diesen bevorzugten Produkten liegt das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat insbesondere im Bereich von 1 bis 2.

Wenn in der Zusammensetzung für die Hohlkugelchen zusammen mit dem Zeolith ein Polyacrylat vorhanden ist, macht dessen Anteil normalerweise 0,1 bis 2%, vorzugsweise 0,2 bis 1,6% und insbesondere 0,8 bis 1,4% aus. Die Anteile der Hilfsstoffe und der die Verarbeitung erleichternden Mittel sowie der Füllstoffe sind, sofern diese in den Hohlkugelchen enthalten sind, normalerweise auf 20% und vorzugsweise auf 1 bis 10%, insbesondere auf 3 bis 7% beschränkt. Die Anteile der die Verarbeitung erleichternden Substanzen betragen bei Verwendung von Magnesiumsulfat und Zitronensäure normalerweise 1 bis 3% Magnesiumsulfat, insbesondere 1,5 bis 2,5% sowie 0,2 bis 1% Natriumzitat, insbesondere 0,2 bis 0,5%. Die Menge der Pigmente und Fluoreszenzaufheller beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,6% Pigmente, wie Ultramarin-Blau, insbesondere 0,2 bis 0,4% sowie 0,1 bis 4% Fluoreszenzaufheller, insbesondere 1 oder 1,5 bis 3%. Diese Anteile der die Verarbeitung erleichternden Substanzen und Hilfsmittel beziehen sich auf verschiedene Arten von erfindungsgemäßen Hohlkugelchen, sofern Hilfsstoffe und die Verarbeitung fördernde Substanzen verwendet werden.

Die Anteile der verschiedenen Komponenten in der Crutchemischung und den aus ihr hergestellten Hohlkugelchen, die Polyacrylat aber keinen Bentonit enthalten, sind so beschaffen, dass eine gleichmässige oder nahezu gleichmäs-

sige Mischung erhalten wird und die Hohlkugelchen freifliessend und ausreichend absorptionsfähig für den in flüssigem Zustand aufgebrauchten nichtionischen Waschaktivstoff sind, so dass auch das durch die Einarbeitung des Waschaktivstoffes erhaltene Waschmittel zufriedenstellend freifliessend ist. Man hat gefunden, dass für diesen Zweck zufriedenstellende Hohlkugelchen 15 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 10 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 20 bis 40 Gew.-% Zeolith als wasserenthärtendes Mittel, 3 oder 4 bis 18 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 bis 2 Gew.-% Polyacrylat als aktive Komponenten enthalten, sowie 1 bis 12 oder 15 Gew.-% Wasser. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Produkt beträgt etwa 1 bis 3, wobei die Hohlkugelchen ein Schüttgewicht von 0,5 bis 0,8 g/cm³, vorzugsweise von 0,7 bis 0,8 g/cm³ haben und ihre Teilchengrößen einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,149 mm entsprechen, d.h. ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm passieren und auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,149 mm liegen bleiben. Vorzugsweise entsprechen sie 20 lichten Maschenweiten von 2,00 bis 0,25 mm. Weitere bevorzugte Anteile der Komponenten sind 20 bis 25% Natriumcarbonat, 13 bis 19% Natriumbicarbonat, 30 bis 37% hydratisierter Zeolith, 7 bis 15% Natriumsilikat, 0,5 bis 1,5% Natriumpolyacrylat und 3 bis 10% Wasser, das Hydratationswasser des Zeoliths ausgenommen. In besonders bevorzugten Produkten dieser Art liegt das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Bereich von 1 bis 2.

Wenn in den herzustellenden Hohlkugelchen wenig wasserlösliches Silikat enthalten ist, wie zuvor in bezug auf andere Arten erfindungsgemässer Hohlkugelchen angegeben wurde, werden die Anteile der verschiedenen Komponenten ebenfalls so ausgewählt, dass die Hohlkugelchen freifliessend und ausreichend absorptionsfähig für den in flüssigem Zustand aufgebrauchten nichtionischen Waschaktivstoff sind, so dass das durch Einarbeitung dieses Waschaktivstoffes gebildete Waschmittel ebenfalls in zufriedenstellender Weise freifliessend ist. Es ist auch wichtig, dass das gebildete Produkt nicht zu einer unerwünschten Ablagerung von Zeolithteilchen, gegebenenfalls zusammen mit anderen Substanzen auf den gewaschenen Materialien führt. Ferner ist es erwünscht, dass die Hohlkugelchen angemessenes Schüttgewicht und Farbe haben. Man hat gefunden, dass diesen Zweck in zufriedenstellender Weise erfüllende Hohlkugelchen 15 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 10 bis 22 Gew.-% Natriumbicarbonat, 10 bis 50 Gew.-% Zeolith als Wasser enthaltendes Mittel, bis 3 Gew.-% Natriumsilikat und 3 bis 20 Gew.-% Bentonit als aktive Bestandteile, ferner 1 bis 15 Gew.-% Wasser enthalten. Der angegebene Prozentsatz Wasser bedeutet freies Wasser und schliesst das Hydratationswasser des Zeoliths nicht ein. Dementsprechend umfasst der für den Zeolith angegebene Prozentsatz das Hydratationswasser. In einigen Fällen kann in bezug auf den freien Feuchtigkeitsgehalt das Produkt wasserfrei sein, doch sind diese Fälle sehr selten und es ist normalerweise erwünscht, dass die Hohlkugelchen mindestens eine kleine Menge Wasser enthalten, um eine unerwünschte Staubbildung zu verhindern, die sonst bei wasserfreien Formulierungen auftreten könnte. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Produkt liegt im Bereich von etwa 1 bis 3, wobei die Hohlkugelchen ein Schüttgewicht von 0,6 bis 0,9 g/cm³, vorzugsweise von 0,6 oder 0,7 bis 0,8 g/cm³ haben und ihre Teilchengrößen lichten Maschenweiten von 2,00 mm bis 0,149 mm entsprechen, d.h. ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm passieren und auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,49 mm liegen bleiben. Vorzugsweise entsprechen sie lichten Maschenweiten von 2,00 bis 0,25 mm. Weitere bevorzugte Anteile der Komponenten sind 20 bis 27% Natriumcarbonat, 14 bis 21% Natriumbicarbonat,

20 bis 50% hydratisierter Zeolith, 0% Natriumsilikat, 5 bis 20% Bentonit und 1 bis 5% Wasser, das Hydratationswasser des Zeoliths ausgenommen. In diesen bevorzugteren Produkten liegt das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat:Natriumbicarbonat im Bereich von 1 bis 2. Wenn Silikat in den Hohlkugeln enthalten ist, wird seine Menge vorzugsweise auf 2% und insbesondere auf 0,5 bis 1% beschränkt. Andere bevorzugte Mengenanteile der wichtigen erfindungsgemäss verwendeten Komponenten sind 35 bis 45% hydratisierter Zeolith und 5 bis 15%, insbesondere 10 bis 15% Bentonit.

Wenn ein Polyacrylat in der Zusammensetzung für die Hohlkugeln enthalten ist, macht sein Anteil vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 0,2 Gew.-% aus. Der Anteil an Hilfsstoffen und die Verarbeitung fördernden Substanzen sowie Füllstoffen ist, sofern solche Substanzen in den Hohlkugeln enthalten sind, normalerweise auf 20 Gew.-% begrenzt, vorzugsweise auf 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere auf 3 bis 7 Gew.-%, wobei die übrigen Anteile die gleichen sind, wie zuvor angegeben.

Obzwar man gefunden hat, dass in den aus den erfindungsgemässen Hohlkugeln hergestellten Waschmittelzusammensetzungen kein korrosionsverhindernder Zusatz vorhanden sein muss, der das Silikat ersetzt, können solche Zusätze verwendet werden. Bevorzugt werden korrosionsverhindernde Zusätze, die unter den Bedingungen im Crutcher und im Sprühtrocknungsturm beständig sind und diese Operationen nicht beeinträchtigen. Die eine Korrosion verhin-
dernden Zusätze oder Antioxidationsmittel können organisch oder anorganisch sein, wobei die anorganischen Materialien normalerweise bevorzugt werden. Sie werden insbesondere auf ihre Eignung zur Verhinderung der Korrosion der Aluminiumteile in Waschmaschinen ausgewählt. Falls es erwünscht ist, für diesen Zweck oder für die Behandlung der Magnesiumionen-Wasserhärte ein Silikat zu verwenden, wird normalerweise ein pulveriges Silikat bevorzugt, z.B. wasserhaltiges Natriumsilikat, das im Handel unter der Bezeichnung Bristesil (Hersteller Philadelphia Quartz Co. ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$) erhältlich ist und nachträglich zugefügt wird. Jedoch können auch andere normalerweise feste lösliche Silikate, vorzugsweise von Alkalimetallen nachträglich zu den erfindungsgemässen Hohlkugeln gegeben werden, von denen zuvor der nichtionische Waschaktivstoff absorbiert wurde.

Wenn das Produkt textilweichmachende Eigenschaften haben soll, können Weichmacher, vorzugsweise in trockener Pulverform ebenfalls nachträglich in geeigneter Weise zu den Hohlkugeln gegeben werden. Diese Substanzklasse ist bekannt und meistens stellen die Weichmacher kationische Verbindungen dar, insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen, wie quaternäre Ammoniumhalogenide. Besonders bevorzugt werden die quaternären Ammoniumchloride und -bromide mit höheren Alkyl-, Alkylaryl- und Arylalkyl-niedralkyl-Gruppen, wie Distearyl-dimethylammoniumchlorid. Von den im Handel erhältlichen Weichmachern wird am meisten das unter der Handelsbezeichnung Arosurf TA-100 vertriebene bevorzugt (Hersteller Sherex Chemical Company, Inc.). Diese Verbindungen besitzen auch antistatische und antibakterielle Eigenschaften. Falls gewünscht, können jedoch auch andere antibakterielle Hilfsstoffe verwendet werden, die vorzugsweise ebenfalls nachträglich in das Produkt eingearbeitet werden.

Ein wichtiges Merkmal der Erfindung besteht darin, dass eine wirksame, Gerüststoffe enthaltende Waschmittelzusammensetzung allein auf der Basis eines nichtionischen Waschaktivstoffes mit einem technisch durchführbaren Verfahren hergestellt werden kann. Manchmal kann es jedoch erwünscht sein, dass im Endprodukt auch ein anionisches oberflächenaktives Mittel oder ein Waschaktivstoff enthalten

ist, gewöhnlich um zu den Schaumeigenschaften beizutragen und die Reinigungswirkung zu ergänzen. Normalerweise bevorzugt man es, keinen solchen anionischen Waschaktivstoff in die Crutcher Mischung einzuarbeiten, so dass falls einer oder mehrere solcher anionischer Waschaktivstoffe verwendet werden, diese vorzugsweise nachträglich zu den sprühetrockneten Hohlkugeln gegeben werden, normalerweise nach der Absorption der in flüssigem Zustand vorliegenden nichtionischen Waschaktivstoffe durch die Hohlkugeln. Obzwar verschiedene Arten anionischer Waschaktivstoffe verwendet werden können, die vorzugsweise vollständig in Pulverform vorliegen und/oder manchmal vermischt mit Gerüststoffen, werden die linearen höheren Alkylbenzolsulfonate, höhere Fettalkoholsulfate und polyethoxylierte höhere Fettalkoholsulfate bevorzugt. In diesen Produkten enthalten die höheren Alkyl- und höheren Alkoholanteile normalerweise 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatome, und diese Waschaktivstoffe liegen in Form ihrer wasserlöslichen Alkalimetallsalze vor, vorzugsweise als Natriumsalze. Das ethoxylierte Alkoholsulfat enthält normalerweise 3 bis 20 Mole Ethylenoxid je Mol Fettalkohol.

Die Mengenanteile der verschiedenen Komponenten in der endgültigen Waschmittelzusammensetzung lassen sich leicht aus den für die Hohlkugeln angegebenen errechnen, wenn man die Anteile an nachträglich zu den Hohlkugeln gegebenem Waschaktivstoff und an anderen Materialien abzieht. Wenn z.B. in der endgültigen Waschmittelzusammensetzung nur 20% nichtionischer Waschaktivstoff enthalten sind, der nachträglich zugesetzt wurde, können die einzelnen Mengenanteile der Komponenten dadurch errechnet werden, dass man die für die Hohlkugeln angegebenen Mengen mit 0,8, d.h. $(100 - 20)/100$ multipliziert. Wenn der Anteil an nichtionischem Waschaktivstoff in Formulierungen, bei denen nur dieser Zusatz zu den Hohlkugeln gegeben wurde, 8 bis 25% der Waschmittelzusammensetzung ausmacht, beträgt der Multiplikator in ähnlicher Weise 0,75 bis 0,92. Gewöhnlich macht der endgültige Prozentsatz des nichtionischen Waschaktivstoffes im Produkt 8 bis 25%, vorzugsweise 15 bis 22% und insbesondere etwa 20% aus. In einigen Fällen kann bei bestimmten Produktarten ein Anteil von 8 bis 13% bevorzugt sein. Normalerweise beträgt der Prozentsatz an Parfums im Endprodukt 0,1 bis 1%, vorzugsweise 0,2 bis 0,4%; der Prozentsatz an Enzym 0,5 bis 3%, vorzugsweise 1 oder 1,5 bis 2,5% und der Prozentsatz an die Fließfähigkeit verbesserndem Mittel, das nachträglich zugegeben werden kann, weniger als 2%, vorzugsweise weniger als 1%. Bei der Berechnung der Mengenanteile der Komponenten in der endgültigen Zusammensetzung aus den für die Hohlkugeln angegebenen Mengen müssen selbstverständlich ausser dem Prozentsatz an nachträglich zugegebenem nichtionischem Waschaktivstoff auch die Prozentsätze anderer nachträglich zugefügter Hilfsstoffe berücksichtigt werden. Wenn diese nachträglichen Zusätze in Form wässriger Lösungen erfolgen, beeinflusst dies auch den Feuchtigkeitsgehalt, der oft im Bereich von 1 bis 12% gehalten wird, manchmal aber auch bis 15% tragen kann.

Wenn Polyacrylat verwendet wird, Bentonit aber nicht, betragen die Mengenanteile der verschiedenen Komponenten vorzugsweise 13 bis 28% Natriumcarbonat, 8 bis 18% Natriumbicarbonat, 15 bis 35% Zeolith als wasserenthärtendes Mittel, 3 bis 40% Natriumsilikat, 0,1 bis 1,6% Polyacrylat, 8 bis 30% nichtionischer Waschaktivstoff und 1 bis 10% Wasser. Die bevorzugten Bereiche sind 16 bis 21% Natriumcarbonat, 10 bis 15% Natriumbicarbonat, 22 bis 32% hydratisierter Zeolith, 8 bis 13% Natriumsilikat, 0,5 bis 1,5% Natriumpolyacrylat, 3 bis 6% und manchmal 3 bis 10% Feuchtigkeit sowie 10 bis 22 oder 25% nichtionischer Waschaktivstoff. Die Prozentsätze an die Verarbeitung fördernden Mitteln, optischen Auf-

hellern und Farbstoffen in der endgültigen Waschmittelzusammensetzung sind etwa die gleichen wie in den ihnen zugrunde liegenden Hohlkugeln. Vorzugsweise betragen sie 0,2 bis 0,6% für Natriumzitat (aus der Zugabe von Zitronensäure) und 1 bis 2% für das Magnesiumsulfat, 0,1 bis 0,3% für das Ultramarin-Blau sowie 1,5 bis 2% für die Fluoreszenzaufheller. Der Enzymgehalt beträgt in der Regel 0,5 bis 3%, gewöhnlich 1 bis 2% und der Parfumgehalt 0,1 bis 1%, vorzugsweise 0,2 bis 0,4%.

Die Mengenanteile der verschiedenen Komponenten im sprühtrockneten Anteil der endgültigen Waschmittelzusammensetzung können, wenn nur sehr wenig Silikat vorhanden ist, in der zuvor beschriebenen Weise errechnet werden. Hinsichtlich der nachträglich zugefügten Komponenten sind die Prozentsätze an nichtionischem Waschaktivstoff die gleichen wie oben angegeben. Der Prozentsatz an Parfum im Endprodukt beträgt gewöhnlich 0,1 bis 1%, vorzugsweise 0,2 bis 0,4%, der Prozentsatz an Enzym meist 0,5 bis 3%, vorzugsweise 1 bis 2%, und sofern wasserhaltiges Silikat nachträglich zugesetzt wird, macht sein Anteil normalerweise 2 bis 10%, vorzugsweise 3 bis 8%, z.B. etwa 5% aus. Wenn ein Weichmacher im Endprodukt enthalten ist, beträgt sein Anteil normalerweise 3 bis 12%, vorzugsweise 5 bis 10%, und wenn ein oder mehrere anionische Waschaktivstoffe verwendet werden, ist deren Menge vorzugsweise so begrenzt, dass sie nicht mehr als die Menge des nichtionischen Waschaktivstoffes ausmachen, wobei das Gesamtgewicht an anionischem und nichtionischem Waschaktivstoff im Endprodukt in dem vorstehend für den nichtionischen Waschaktivstoff allein angegebenen Bereich liegt. Wenn z.B. ein anionischer Waschaktivstoff verwendet wird, macht seine Menge normalerweise das 0,2- bis 0,8fache des Gewichts des nichtionischen Waschaktivstoffes aus. Selbstverständlich müssen bei der Errechnung der Mengenanteile in der endgültigen Zusammensetzung ausser dem Prozentsatz an nachträglich zugefügtem nichtionischem Waschaktivstoff die Prozentsätze der anderen nachträglich zugesetzten Hilfsmittel berücksichtigt werden. Wenn diese nachträglichen Zusätze in Form wässriger Lösungen erfolgten, beeinflusst dies auch den Feuchtigkeitsgehalt. Dieser beträgt im Endprodukt gewöhnlich 1 bis 12%, kann manchmal aber auch bis zu 15% ausmachen.

Die erfindungsgemässen Hohlkugeln für die Herstellung von Waschmittelzusammensetzungen erhält man gewöhnlich durch Sprühtrocknen einer wässrigen Cruttermischung, die normalerweise etwa 40 bis etwa 70 oder 75% Feststoffe enthält, vorzugsweise 50 bis 65% und als Rest Wasser, das wie oben angegeben vorzugsweise aus entionisiertem Wasser besteht. Es kann jedoch auch Stadtwasser verwendet werden. Die Zusammensetzung der Cruttermischung kann unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Hohlkugeln und der Cruttermischung aus der Zusammensetzung der Hohlkugeln errechnet werden. Wenn z.B. eine Cruttermischung 50% Feuchtigkeit enthalten soll und aus ihr Hohlkugeln mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5% hergestellt werden sollen, wobei das Hydratationswasser des Zeoliths ausser acht gelassen wird, sollten die Prozentsätze der Komponenten in den Hohlkugeln mit $10/19$, d.h. $(100/2 [100 - 5])$ multipliziert werden. Die vorstehenden Berechnungen sind zufriedenstellend, wenn Komponenten verwendet werden, die sich beim Sprühtrocknen nicht zersetzen. Es ist jedoch bekannt, dass ein Teil des Bicarbonats beim Trocknen bei erhöhten Temperaturen in einem Sprühturm in Carbonat übergeht. Wenn man daher die Charakteristika des Turms und die Trocknungsbedingungen kennt, so dass der Grad der Bicarbonatzersetzung vorhergesagt werden kann, lässt sich der erforderliche Anteil an Carbonat und Bicarbonat in der Cruttermischung errechnen. Wenn man z.B. ein Produkt mit etwa 22% Natriumcarbonat und etwa 16% Natri-

umbicarbonat herstellen will, sollten in Fällen, in denen im Sprühturm etwa $\frac{1}{3}$ des Bicarbonats zu Carbonat zersetzt wird, wobei zwei Teile Carbonat aus drei Teilen zersetztem Bicarbonat stammen, 24% Bicarbonat und 17% Carbonat (auf 5 Trockenbasis) in den Crutcher gegeben werden.

Hinsichtlich der verschiedenen Formulierungen und Berechnungen ist zu berücksichtigen, dass der Zeolith in der Cruttermischung und in den sprühtrockneten Hohlkugeln sowie in der Waschmittelzusammensetzung gewöhnlich 10 bis zu etwa 20% Hydratationswasser enthält, jedoch kann der Hydratisierungsgrad variieren. Aus Gründen der Übereinstimmung und Berechnungen wird jedoch ein konstanter Hydratisierungsgrad angenommen.

Die Cruttermischung, aus denen die erfindungsgemässen Hohlkugeln in vorteilhaftester Weise durch Sprühtrocknen hergestellt werden, besteht überwiegend aus anorganischen Materialien und der Gehalt der organischen Materialien ist gewöhnlich auf 10%, vorzugsweise 7% und insbesondere 4% beschränkt, bezogen auf die Feststoffe. Zu diesen 20 organischen Materialien, die vorhanden sein können, gehören Zitronensäureverbindungen (Zitronensäure und lösliche Zitate) Fluoreszenzaufheller, Polyacrylate, Farbstoffe und Pigmente. Andere organische Materialien können ebenfalls vorhanden sein, einschliesslich hydrotroper Salze, chelatbildender Mittel und Polyelektrolyte. Primär besteht die Cruttermischung jedoch aus anorganischen Materialien und Wasser.

Für Polyacrylat, aber keinen Bentonit enthaltende Hohlkugeln enthält die Cruttermischung auf einer Feststoffbasis von 100% normalerweise 10 bis 25% Natriumcarbonat, 15 bis 30% Natriumbicarbonat bei einem Gewichtsverhältnis Natriumbicarbonat:Natriumcarbonat von 0,5 bis 2,20, bis 40% Wasser enthärtenden Zeolith, 4 bis 18% Natriumsilikat und 0,1 bis 2% Polyacrylat. Wenn die Verarbeitung fördernde 35 Mittel zugeben sind, betragen deren Mengenanteile auf der gleichen Basis gewöhnlich 1 bis 3% Magnesiumsulfat und 0,2 bis 1% Natriumzitat. Vorzugsweise macht in diesen Crutcheraufschlämmungen der Gehalt an Natriumpolyacrylat 0,5 bis 1,5% aus, und wenn die Verarbeitung fördernde Mittel 40 sowie Farbstoffe vorhanden sind, beträgt deren Menge 1,5 bis 2,5% Magnesiumsulfat, 0,2 bis 0,5% Natriumzitat, 0,2 bis 0,4% Ultramarin Blau sowie 1,5 bis 3% Fluoreszenzaufheller auf Feststoffbasis.

Die Cruttermischung wird vorzugsweise durch aufeinanderfolgende Zugabe der verschiedenen Komponenten in solcher Weise hergestellt, dass die am besten mischbare, leicht pumpfähige und sich nicht absetzende Aufschlämmung für die Sprühtrocknung erhalten wird. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten kann variiert werden, je nach den Umständen, jedoch sollte die Silikatlösung, sofern verwendet, zuletzt, und falls nicht zuletzt, zumindest nach der Zugabe der eine Gelbildung oder ein Absetzen verhindernden Materialien bzw. der die Verarbeitung fördernden Substanzen zugesetzt werden. Normalerweise wird vorzugsweise das gesamte oder nahezu das gesamte Wasser 55 zuerst in den Crutcher gegeben, vorzugsweise bei etwa der Verarbeitungstemperatur, worauf, falls verwendet, die die Verarbeitung fördernden Substanzen und andere in kleineren Mengen verwendete Komponenten, einschliesslich Pigmenten und Fluoreszenzaufhellern und, sofern verwendet, Polyacrylate zugesetzt werden und anschliessend, sofern verwendet, der Bentonit, der Zeolith, das Bicarbonat, das Carbonat und, sofern verwendet, das Silikat. Gewöhnlich wird bei diesen Zugaben jede Komponente vor der Zugabe der nächsten 60 Komponente sorgfältig eingemischt, jedoch kann die Art der Zugabe variiert werden, je nach den Umständen, so dass wenn durchführbar, gemeinsame Zugaben möglich sind. Manchmal können die Komponenten, wie das Silikat in zwei

oder mehr Anteilen zugefügt werden. Verschiedene Komponenten können vor ihrer Zugabe vorgemischt werden, um das Mischverfahren zu beschleunigen. Normalerweise werden mit den zugefügten Materialien die Mischgeschwindigkeit und die Mischkraft erhöht. Z.B. können bis nach der Zumischung des letzten Bentonits oder Zeoliths geringe Geschwindigkeiten angewandt werden, die dann vor, während und nach der Zugabe der Silikatlösung auf mittlere und darauf auf hohe Geschwindigkeit erhöht werden können.

Die Temperatur des wässrigen Mediums im Crutcher liegt gewöhnlich bei etwa Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, normalerweise im Bereich von 20 bis 80 °C, vorzugsweise von 30 bis 75 °C und insbesondere bei 40 bis 70 °C. Die Erhitzung des Crutchermediums kann die Lösung der wasserlöslichen Salze in der Mischung fördern und damit die Mischbarkeit erhöhen, jedoch kann ein Erhitzen im Crutcher auch die Produktionsgeschwindigkeit verringern und das Absetzen der Mischung begünstigen. Die Verwendung von die Verarbeitung fördernden Mitteln in der Mischung gewährleistet, dass erwünschte, nicht gelbildende Aufschlammungen sowohl bei niederen als auch bei höheren Temperaturen erhalten werden. Temperaturen von über 80 °C (und manchmal 70 °C) werden gewöhnlich vermieden, da sich bei diesen Temperaturen eine oder mehrere Crutcherkomponenten zersetzen können, z.B. das Natriumbicarbonat. In einigen Fällen erhöhen auch niedriger Crutchertemperaturen die obere Grenze für den Gehalt an Feststoffen im Crutcher, wahrscheinlich weil normalerweise gelbildende oder sich absetzende Komponenten unlöslich gemacht werden.

Die Crutchermischzeiten zur Erzielung guter Aufschlammungen können stark variieren, von nur 5 Minuten in kleinen Crutchern und bei Aufschlammungen mit höherem Feuchtigkeitsgehalt, bis zu 4 Stunden in einigen Fällen. Die erforderliche Mischzeit um alle Crutcherkomponenten in einem Medium im wesentlichen homogen zusammenzumischen, kann nur 10 Minuten betragen bis zu einer Stunde in einigen Fällen, obgleich 30 Minuten die bevorzugte obere Grenze sind. Unter Einbeziehung der anfänglichen Mischzeiten betragen die normalen Zeiten im Crutcher gewöhnlich 15 Minuten bis 2 Stunden, z.B. 20 Minuten bis 1 Stunde, jedoch sollte die Crutchermischung für mindestens 1 Stunde, vorzugsweise 2 Stunden und insbesondere 4 Stunden oder länger nach beendeter Herstellung der Mischung beweglich sein, ohne dass in ihr Gelbildungen oder ein Absetzen eintreten. Sie kann sogar 10 bis 30 Stunden beweglich sein, bevor sie wegen bestimmter Situationen oder bei der Herstellung auftretender Probleme in den Sprühtrocknungsturm gepumpt wird.

Die Crutcheraufschlammung in der die verschiedenen Salze und die anderen Komponenten gelöst oder in teilchenförmiger Form gleichmässig verteilt sind, wird im allgemeinen in üblicher Weise zum Sprühtrocknungsturm geführt, der sich normalerweise neben dem Crutcher befindet. Die Aufschlammung fließt vom Boden des Crutchers zu einer Verdrängungspumpe, die sie mit hohem Druck durch Sprühdüsen am oberen Ende eines herkömmlichen Sprühtrocknungsturms drückt, der im Gegenstrom oder Gleichstrom betrieben wird, wodurch die Tröpfchen der Aufschlammung durch ein heisses trocknendes Gas fallen, gewöhnlich die Verbrennungsprodukte von Heizöl oder Erdgas, in denen die Tröpfchen zu den gewünschten absorptionsfähigen Hohlkugeln getrocknet werden. Während der Trocknungsstufe kann ein Teil des Bicarbonats, oft $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$, z.B. $\frac{1}{3}$ in Carbonat umgewandelt werden, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird, das in Zusammenarbeit mit dem gegebenenfalls vorhandenen Polyacrylatgehalt in der sprühgetrockneten Mischung die physikalischen Eigenschaften der Hohlkugeln verbessern kann, so dass diese grössere Absorptionsfähigkeit für Flüssig-

keiten, wie flüssigen nichtionischen Waschaktivstoff zeigen, der anschliessend auf sie gesprüht werden kann. Der in den Hohlkugeln enthaltene Zeolith und der Bentonit scheinen ebenfalls die Absorptionsfähigkeit für Flüssigkeiten zu fördern, und das Polyacrylat begünstigt auch eine schnellere Trocknung, wodurch der Durchsatz durch den Turm erhöht wird.

Nach dem Trocknen wird im allgemeinen das Produkt auf die gewünschte Teilchengrösse ausgesiebt, z.B. auf eine Teilchengrösse entsprechend einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,25 oder 0,149 mm, worauf es für das Aufsprühen des nichtionischen Waschaktivstoffes bereit ist. Die Hohlkugeln können dabei in warmem oder auf Raumtemperatur gekühlten Zustand vorliegen. Der nichtionische Waschaktivstoff weist jedoch gewöhnlich eine erhöhte Temperatur auf, wie 30 bis 60 °C, z.B. 50 °C, um zu gewährleisten, dass er flüssig ist. Beim Kühlen auf Raumtemperatur wird er jedoch in erwünschter Weise fest und bildet oft einen wachsartigen Feststoff. Auch bei Raumtemperatur ist der nichtionische Waschaktivstoff etwas klebrig. Diese Eigenschaft beeinträchtigt jedoch nicht die Fließfähigkeit der endgültigen Zusammensetzung, weil der Waschaktivstoff in oder unter die Oberfläche der Hohlkugeln eindringt. Der nichtionische Waschaktivstoff, der gewöhnlich in bekannter Weise auf die sich bewegenden oder umgewälzten Hohlkugeln aufgesprüht oder in Form von Tröpfchen aufgebracht wird, besteht vorzugsweise aus einem Kondensationsprodukt von Ethylenoxid und höherem Fettalkohol, wie zuvor angegeben, jedoch sind auch andere nichtionische Waschaktivstoffe brauchbar. Das Enzympräparat, vorliegend auch als Enzym bezeichnet, obgleich es Trägermaterial enthält, wasserhaltiges Silikat sowie beliebige andere nachträglich zuzusetzende pulverige Hilfsstoffe können dann auf die Teilchen aufgestäubt werden. Parfum und beliebige andere Flüssigkeiten können zu einem geeigneten Zeitpunkt vor oder nach der Zugabe der pulverigen Substanzen aufgesprüht werden.

Die sprühgetrockneten Hohlkugeln und die daraus hergestellten Waschmittel können wenig Silikat aus der Crutcher Mischung enthalten, und in diesem Fall kann festes Silikat nachträglich zugesetzt werden. Das nachträglich zugefügte pulverige Silikat scheint, wenn es verwendet wird, nicht viel mit dem Zeolith zu reagieren, so dass Zeolith-Silikat Agglomerate, die dazu neigen, sich auf den gewaschenen Materialien abzulagern, verringert werden. Obgleich, wenn kein Bentonit vorhanden ist, normalerweise Silikat verwendet wird, zumindest hinsichtlich seines antikorrosiven Effektes, hat man nicht festgestellt, dass die aus den erfindungsgemässen Hohlkugeln hergestellten Waschmittelzusammensetzungen Aluminiumgegenstände korrodieren, auch nicht bei Abwesenheit von Silikat. Der Bentonit beeinträchtigt nicht die Beständigkeit des Produktes und scheint tatsächlich dazu beizutragen, dass die Hohlkugeln zusammengehalten werden, so dass sie widerstandsfähig sind gegenüber Bruch und Pulverbildung während ihres Transportes und ihrer Anwendung. Der Bentonit und/oder das Polyacrylat verbessern wesentlich die Eigenschaften der endgültigen Waschmittelzusammensetzung, wobei der Bentonit zu einer stärkeren Bindung von Calciumionen führt, so dass weniger Zeolith auf den gewaschenen Geweben abgelagert wird. Wenn Polyacrylat mit niedrigerem Molekulargewicht enthalten ist, sind die Hohlkugeln poröser und absorbieren besser den in flüssigem Zustand vorliegenden nichtionischen Waschaktivstoff, ohne dass das Schüttgewicht des Produktes in unzulässiger Weise verringert wird. Wenn man berücksichtigt, dass Bentonit ein Ton ist, könnte man Ablagerungs- und Gelbildungsprobleme erwarten, so dass die verringerte Zeolithablagern und die fehlende Gelbildung überraschend sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern

nichts anderes angegeben ist, bedeuten alle Temperaturen °C und alle Teile in den Beispielen und in der Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht. Die für den Zeolith angegebenen Gewichte und Verhältnisse beziehen sich auf das normale Hydrat, da man annimmt, dass das Hydrationswasser des Zeoliths den Zeolith nicht verlässt und nicht Teil des wässrigen Mediums in den Crutcher-Mischungen wird, und auch, weil einiges in den Hohlkugeln und in den Waschmittelzusammensetzungen enthaltene Wasser als Hydrationswasser des Zeoliths vorliegt.

Beispiel 1

Eine Crutcher-Mischung von 4536 kg für die Sprühtrocknung zu erfindungsgemässen Hohlkugeln und deren Umwandlung in eine Waschmittelzusammensetzung wird dadurch hergestellt, dass man in den Crutcher 1832 kg entionisiertes Wasser mit einer Temperatur von etwa 27 °C gibt und anschliessend unter geringer Mischgeschwindigkeit 51,3 kg wasserfreies Magnesiumsulfat (anstelle dieses Magnesiumsulfats können auch 105,5 kg Epsomsalze verwendet werden; in diesem Falle wird das zu Anfang zugeführte Wasser auf 1777,4 kg verringert), ferner 12,7 kg Zitronensäure, 57,6 kg Tinopal 5BM Extra Conc. (Ciba-Geigy), 68 kg Ultramarin Blau Pulver, 169,6 kg Thixo-Jel Nr. 1 (Bentonit), 914 kg hydratisierter Zeolith 4A (Linde, 20% Kristallisationswasser), 636,9 kg Natriumbicarbonat und 456,3 kg Natriumcarbonat (calcinierte Soda). Dann wird eine hohe Mischgeschwindigkeit eingestellt (in einigen Fällen kann zu einem früheren Zeitpunkt die Mischgeschwindigkeit auf einen mittleren Wert erhöht werden, falls die Durchmischung nicht so gut ist wie erwünscht) und es werden 189,6 kg Natriumsilikat mit dem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis 1:2,4 zugefügt (399,2 kg einer 47,5%igen wässrigen Lösung). Anschliessend wird der gesamte Ansatz noch etwa 1 Stunde gemischt (in einigen Fällen kann 4 Stunden lang gemischt werden). In dieser Zeit können etwa 90,7 bis 272,2 kg Wasser durch Verdampfung verlorengehen, das, falls gewünscht, ersetzt werden kann. Während des Vermischens ist die Crutcher-Aufschlammung ständig beweglich. Es tritt in ihr keine Gelbildung, kein Absetzen oder Verbacken ein. Da das Bicarbonat während des Trocknens partiell in Carbonat umgewandelt wird, können dessen Mengen variiert werden je nach den Bedingungen im Sprühtrocknungsturm.

Etwa 5 Minuten nachdem alle Komponenten der Crutcher-Mischung zugesetzt sind, wird die Mischung in eine Pumpe geführt, die sie bei einem Druck von etwa 21 kg/cm² in das obere Ende eines im Gegenstrom betriebenen Sprühtrocknungsturms führt, in dem die Anfangstemperatur etwa 430 °C und die Endtemperatur etwa 105 °C beträgt. Die gebildeten Hohlkugeln, die im wesentlichen aus anorganischen Materialien bestehen, haben ein Schüttgewicht von 0,6 bis 0,7 g/ml, eine anfängliche Haftfähigkeit von etwa 40%, einen Teilchengrössenbereich, der im wesentlichen einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,149 mm entspricht (sie sind auf diesen Bereich ausgesiebt) und einen Feinanteil, der ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,297 mm passiert, von etwa 15%. Der Feuchtigkeitsgehalt der Hohlkugeln beträgt etwa 7%. Die gebildeten Hohlkugeln sind freifliessend, nicht klebend, zufriedenstellend porös, jedoch fest an ihrer Oberfläche und vermögen leicht wesentliche Mengen flüssigen nichtionischen Waschaktivstoffs zu absorbieren, ohne in unerwünschter Weise klebrig zu werden.

Aus den sprühtrockneten Hohlkugeln werden Waschmittelprodukte hergestellt, in dem man auf die Oberflächen der umgewälzten Hohlkugeln einen normalerweise wachsartigen nichtionischen Waschaktivstoff, d.h. entweder Neodol 23-6,5 oder Neodol 23-7 in erhitztem flüssigen Zustand in einer solchen Menge aufsprüht, dass das Endpro-

dukt 20% nichtionischen Waschaktivstoff enthält. Ein proteolytisches Enzym (Alcalase) wird in Pulverform in einer Menge aufgebracht, dass seine Konzentration im Produkt 1,99% beträgt. Parfum wird in einer Menge aufgesprüht, dass im Produkt 0,25% enthalten sind. Das erhaltene Waschmittel hat ein Schüttgewicht von etwa 0,7 oder 0,8 g/ml und enthält 27,3% Zeolith (hydratisiert), 20,1% nichtionischen Waschaktivstoff, 17,8 Natriumcarbonat (von dem ein Teil durch Zersetzung von Natriumbicarbonat entstanden ist), 12,7% Natriumbicarbonat, 5,6% Natriumsilikat, 5,45% Wasser, 2,0% Enzym, 1,7% Fluoreszenzaufheller, 1,5% Magnesiumsulfat, 0,4% Zitronensäure (als Ziträt), 0,25% Parfum, 0,2% Ultramarin-Blau, 5,0% Bentonit (Thixo-Jel). Das erhaltene Waschmittel mit der angegebenen Formulierung stellt ein ausgezeichnetes Vollwaschmittel dar und eignet sich insbesondere zum Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen. Es ist physikalisch und ästhetisch ansprechend, da es nicht staubt und ausserordentlich freifliesst, so dass es in Glas- und Kunststoffflaschen mit engem Hals abgefüllt werden kann, aus denen es leicht abgemessen werden kann. Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen, die wie beschrieben Bentonit enthalten, zeigen eine wesentlich verbesserte Bindung von Calciumionen, aber was noch wichtiger ist, sie lassen weniger Rückstand auf der gewaschenen Wäsche zurück, die in automatischen Waschmaschinen unter Anwendung der üblichen Konzentrationen an Waschmittel und bei normalen Waschttemperaturen gewaschen wurde, als ähnliche Zusammensetzungen, die keinen Bentonit enthalten. Dieser Unterschied ist noch ausgeprägter, wenn das Waschwasser einen hohen Härtegrad aufweist, z.B. 200 ppm als Calciumcarbonat, das Waschwasser kalt ist und ein milder Waschgang angewandt wird.

Zum Vergleich wurden Hohlkugeln aus einer Crutcher-Mischung hergestellt, die keinen Bentonit enthielt. Der Bentonit war durch gleiche Gewichtsteile Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat ersetzt worden, so dass das gesamte zugesetzte Material dem Gewicht des weggelassenen Bentonits entsprach. Die Crutcher-Mischung wurde sprühtrocknet und auf die gleiche Weise wie oben in eine Waschmittelzusammensetzung übergeführt. Das «Kontrollprodukt» erwies sich zwar als brauchbares Waschmittel, liess jedoch auf der gewaschenen Wäsche mehr Ablagerungen zurück, als das erfindungsgemässe Produkt und band Calcium in geringerer Masse. Erhöhte man den Silikatgehalt in den Kontrollhohlkugeln auf 10,7%, wobei der erhöhte Silikatgehalt durch einen verringerten Carbonat- und Natriumbicarbonatgehalt kompensiert wurde, war die Ablagerung von Rückständen noch schlimmer als beim «Kontrollprodukt».

Normalerweise lassen sich die Crutcher-Mischungen rasch herstellen und ebenso rasch aus dem Crutcher entleeren. Manchmal werden sie in nur 5 Minuten hergestellt und in nur 10 Minuten aus dem Crutcher ausgepumpt. Oft ist es jedoch wichtig, dass die Mischungen im Crutcher mindestens 1 Stunde beständig sind, ohne Gele zu bilden oder sich zu verfestigen, da bei der technischen Herstellung manchmal Störungen von solchen Zeitspannen auftreten. Die beschriebene Crutcher-Mischung kann sogar 4 Stunden und auch noch länger im Crutcher gehalten werden, ohne dass eine Gelbildung oder Verfestigung eintritt, was zumindest zum Teil dem Gehalt an Magnesiumsulfat und Zitronensäure als die Verarbeitung erleichternden Mitteln zugeschrieben wird. Es können jedoch auch andere die Verarbeitung fördernde und eine Gelbildung sowie ein Absetzen verhindernde Mittel verwendet werden, und unter bestimmten Bedingungen können ihre Anteile verringert und eine oder beide Bestandteile können weggelassen werden. Ebenso können weitere in geringerer Menge verwendete Komponenten der Crutcher-Mischung, wie die Fluoreszenzaufheller und Pigmente weggelassen werden.

auch das Enzym und Parfum, obgleich es bevorzugt wird, dass alle Materialien vorhanden sind. Die Mischtemperatur im Crutcher kann modifiziert, z.B. auf 52 °C erhöht und die Anteile der verschiedenen Komponenten können innerhalb der oben angegebenen Bereiche um $\pm 10\%$, $\pm 20\%$ und $\pm 30\%$ variiert werden, wobei verarbeitbare Crutcher-mischungen erhalten werden, die zu den gewünschten Hohlkugeln und Waschmittelzusammensetzungen führen.

Anstelle des wasserfreien Magnesiumsulfats kann eine äquivalente Menge Epsomsalze verwendet werden, und verschiedene andere Komponenten können als wässrige Lösungen zugesetzt werden, vorausgesetzt, die mit ihnen eingeführte Menge Feuchtigkeit wird von der in den Crutcher gegebenen abgezogen. Auch andere Reihenfolgen der Zugabe können angewandt werden, jedoch ist es normalerweise erwünscht, dass die die Verarbeitung fördernden Mittel in einer frühen Stufe des Herstellungsverfahrens zugesetzt werden, und das Silikat zuletzt oder gegen Ende. Anstelle von Zeolith 4A können auch Zeolith X und Y verwendet werden, ferner andere Zeolith-A-Typen. Während der im vorliegenden Beispiel verwendete hydratisierte Zeolith 4A bevorzugt wird, sind verschiedene Hydratisierungsgrade des Zeoliths annehmbar und in einigen Fällen können nahezu wasserfreie kristalline Zeolithe oder amorphe Zeolithe verwendet werden. Veränderungen in der Bentonitmenge innerhalb des angegebenen Bereiches, z.B. auf 3 und 10% führen immer noch zu brauchbaren Produkten, jedoch sind die grösseren Mengen Bentonit enthaltenden Produkte bei der Verhinderung der Zeolithablagerung auf der Wäsche gewöhnlich wirksamer. Der kommerziell verwendete Anteil hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab und wird normalerweise in der Mitte zwischen gewünschter Verringerung an Zeolithrückstand und gewünschtem Builder und anderen funktionellen Eigenschaften der anderen Komponenten der Waschmittelzusammensetzungen liegen.

Beispiel 2

Es wird ein Produkt ähnlich dem des Beispiels 1 hergestellt mit der Abweichung, dass in einer frühen Herstellungsstufe vor der Zugabe des Bentonits ein Polyacrylat mit niedrigerem Molekulargewicht (1000 bis 2000) in die Crutcher-mischung gegeben wird, um ein vergleichbares Produkt mit einem Gehalt von 1% Polyacrylat (Alcosperse 107D) zu erhalten. Die einzige Veränderung in der Formulierung, um die Zugabe des Polyacrylats zu kompensieren, bestand in der Verringerung des Natriumbicarbonatgehaltes der Crutcher-mischung um das gleiche Gewicht. Ausserdem war der Ansatz kleiner. Es wurde eine Pilot-Anlage verwendet. Die Hohlkugeln wurden durch Sprühtrocknung erhalten, die in gleicher Weise durchgeführt wurde wie in Beispiel 1, und wurden dann in ein Waschmittelprodukt der gleichen Art wie in Beispiel 1 übergeführt, mit der Abweichung, dass Polyacrylat zugesetzt war. Die Eigenschaften des erhaltenen Waschmittels wurden untersucht. Man stellte fest, dass es sich um ein ausgezeichnetes freifliessendes Waschmittel handelte, das auf der gewaschenen Wäsche weniger Zeolith zurück liess, als die in Beispiel 1 beschriebenen Kontrollprodukte. Ausserdem wurde durch die Gegenwart des Alcosperse die Absorptionseigenschaft der Hohlkugeln merklich verbessert, so dass sie den flüssigen nichtionischen Waschaktivstoff leichter absorbierten. Bei diesem kann es sich um einen ethoxylierten Alkohol oder um andere in der Beschreibung erwähnte Arten handeln. Das Schüttgewicht der Hohlkugeln und des Waschmittelproduktes wurde nicht merklich verringert, was wesentlich ist, wenn ein konzentriertes, in Teilchenform vorliegendes Waschmittel mit verhältnismässig hohem Schüttgewicht hergestellt werden soll. Man hat auch festgestellt, dass wenn das beschriebene Polyacrylat in der Crutcher-mischung vor-

handen ist, die Sprühtrocknung besser verläuft und weniger Material durch Ablagerung an den Wandungen des Sprühturms verlorengeht. Diese Verfahrensvorteile sind wichtig, um die technische Produktion zu beschleunigen und Verluste sowie die Wiederverarbeitung von Material minderer Qualität zu vermeiden.

Wie in Beispiel 1 können auch hier die Anteile der Komponenten innerhalb der in der Beschreibung angegebenen Grenzen variiert werden, um Hohlkugeln und Waschmittelzusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten. Während etwa 1% des beschriebenen Polyacrylats eine optimale Menge in den Waschmittelzusammensetzungen zu sein scheint, haben auch Mengen von 0,1 bis 2% gute Wirkungen, wobei die grösseren Mengen zu einer grösseren Porosität der Hohlkugeln führen. Anstelle von 1% sind z.B. auch 0,5% und 1,5% erwünschte Mengen des Polyacrylats. In einigen Fällen kann es auch zweckmässig sein, Polyacrylate mit höheren Molekulargewichten in den angegebenen Bereichen zu verwenden, z.B. von 4000 bis 5000, jedoch wird in den meisten Fällen der untere Teil dieses Bereiches bevorzugt. Wie in Beispiel 1 können in einigen Fällen die die Verarbeitung erleichternden Mittel, das Parfum, das Enzym, der Fluoreszenzaufheller und das Pigment weggelassen oder ausgetauscht werden, jedoch sind in allen diesen Fällen der angegebene Zeolith, das Carbonat, das Bicarbonat, das Silikat und der Bentonit zusammen mit dem Polyacrylat in den angegebenen Mengen in den Hohlkugeln enthalten, ebenso der nichtionische Waschaktivstoff in der endgültigen Waschmittelzusammensetzung, die wie die anderen keine Phosphate enthält.

Beispiel 3

In einer Pilot-Anlage wurden Hohlkugeln für Waschmittelzusammensetzungen hergestellt, die 23,37% Natriumcarbonat, 16,60% Natriumbicarbonat, 34,74% Zeolith 4A, 13,64% Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis 1:2,4), 0,26% Ultramarin-Blau, 2,20% Tinopal 5BM Extra Conc. (Ciba-Geigy), 1,95% Magnesiumsulfat, 0,32% Zitronensäure (als Natriumzitat), 1,29% Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 2000 (Alcosperse 107D) und 5,64% Feuchtigkeit enthielten. Sie wurden durch Sprühtrocknung eines Pilot Crutcheransatzes hergestellt, der 50% Feststoffe und 50% Wasser enthielt, das Wasser eingeschlossen, das in der zugefügten wässrigen Phosphatlösung, mit dem Polyacrylat (wenn eine wässrige Lösung hiervon, wie Alcosperse 107 verwendet wird) und mit den gegebenenfalls verwendeten Epsomsalzen eingeführt wurde. Die anderen festen Komponenten machen die anderen 50% der Crutcher-mischung aus und sind in den gleichen relativen Mengen vorhanden, wie sie in bezug auf die Hohlkugeln angegeben sind, das Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat ausgenommen. In diesen Fällen werden, wenn man eine $\frac{1}{3}$ Zersetzung des Bicarbonats zu Carbonat annimmt, 24,90 Teile Natriumbicarbonat (verhältnismässig) und 17,84 Teile Natriumcarbonat (verhältnismässig) verwendet.

Das in den Crutcher eingeführte Wasser besteht aus entionisiertem Wasser und hat eine Temperatur von 27 °C. Das zugesetzte Magnesiumsulfat ist wasserfrei, obgleich an seiner Stelle eine äquivalente Menge Epsomsalze verwendet werden können. Nach der Zugabe des Wassers werden das Magnesiumsulfat, die Zitronensäure, Tinopal 5BM Extra Conc., das Ultramarin-Blau-Pulver und Alcosperse 107D in den Crutcher gegeben, wobei normalerweise der Mischer mit verhältnismässig geringer Geschwindigkeit läuft. Anschliessend können der hydratisierte Zeolith 4A (Linde, 20% Kristallisationswasser), das Natriumbicarbonat und das Natriumcarbonat zugesetzt werden, wobei der Mischer mit niedriger oder mittlerer Geschwindigkeit läuft. Die Mischgeschwindigkeit wird

dann auf einen hohen Wert eingestellt und das Natriumsilikat als 47,5%ige wässrige Lösung zugesetzt. Das Vermischen des gesamten Ansatzes wird noch etwa 1 Stunde fortgesetzt (in einigen Fällen kann 4 Stunden gemischt werden). Während dieser Zeit geht eine merkliche Menge Wasser, manchmal 2 bis 6% durch Verdampfung verloren. Dieses Wasser kann, falls gewünscht, ersetzt werden. Während des Mischens ist die Crutcheraufschlammung ständig beweglich und es tritt keine Gelbildung, kein Absetzen oder ein Verbacken auf.

Da die Bicarbonatzersetzung in Abhängigkeit von den Sprühtrocknungsbedingungen variieren kann, können die zugesetzten Mengen Bicarbonat und Carbonat ebenfalls entsprechend variiert werden, um die gewünschte Zusammensetzung der Hohlkugelchen zu erhalten.

Etwa 5 Minuten nachdem alle Komponenten der Crutcher Mischung zugesetzt wurden, wird die Mischung aus dem Crutcher in eine Pumpe geführt, die sie unter einem Druck von etwa 21 kg/cm² in das obere Ende eines im Gegenstrom betriebenen Sprühtrocknungsturmes führt, in dem die Anfangstemperatur etwa 430 °C und die Endtemperatur etwa 105 °C beträgt. Die gebildeten, im wesentlichen aus anorganischem Material bestehenden Hohlkugelchen haben ein Schüttgewicht von etwa 0,6 bis 0,7 g/ml, geringes Haftvermögen, Teilchengrößen in einem Bereich, der im wesentlichen einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,149 mm entspricht (sie werden auf diesen Bereich ausgesiebt) und weisen keinen zu beanstandenden Anteil an Feinstoffen auf. Der Feuchtigkeitsgehalt der Hohlkugelchen beträgt etwa 5,6%. Die Hohlkugelchen erwiesen sich als freifliessend, nicht klebend, zufriedenstellend porös und dennoch von gewünschter physikalischer Festigkeit. Sie können leicht erhöhte Mengen von z.B. 2 bis 5% oder mehr an flüssigem nichtionischem Waschaktivstoff absorbieren, der auf sie gesprüht wird, ohne unerwünscht klebrig zu werden.

Die gebildeten Hohlkugelchen besitzen nicht nur die erwünschten Eigenschaften, sondern man hat auch festgestellt, dass die Ansammlung von Produkt auf der Innenwandung des Sprühtrocknungsturmes geringer ist, oft um 20 bis 50% geringer als wenn in der Formulierung kein Polyacrylat enthalten ist. Die Durchsatzgeschwindigkeit durch den Turm wird erhöht und es scheint, dass der Gehalt an Feinstoffen im Produkt verringert ist. Die Verringerung von Ansammlungen auf der Turmwandung und der Bildung von Feinstoffen führt zu einem wesentlich geringeren Anteil an zurückzuführendem Material.

Aus den sprühgetrockneten Hohlkugelchen können Waschmittelprodukte hergestellt werden, indem man auf die Oberfläche der umgewälzten Hohlkugelchen einen normalerweise wachsartigen nichtionischen Waschaktivstoff aufsprüht, entweder Neodol 23-6,5 oder Neodol 23-7 in erhitztem flüssigen Zustand in einer solchen Menge, dass im fertigen Produkt 20,7% nichtionischer Waschaktivstoff enthalten sind. Ein proteolytisches Enzym (Alcalase) wird in solcher Menge in Pulverform aufgebracht, das seine Konzentration im Produkt 1,32% beträgt. Parfum wird in einer Menge aufgesprüht, das seine Konzentration 0,25% ausmacht. Das erhaltene Waschmittel hat ein Schüttgewicht von etwa 0,7 g/ml und enthält 27,0% Zeolith (Hydrat), 20,7% nichtionischen Waschaktivstoff, 18,17% Natriumcarbonat (von dem ein Teil durch Zersetzung des Natriumbicarbonats gebildet ist), 12,9% Natriumbicarbonat, 10,6% Natriumsilikat, 4,39% Feuchtigkeit, 1,32% Enzym, 1,71% Fluoreszenzaufheller, 1,51% Magnesiumsulfat, 0,25% Zitronensäure (als Zitrat), 0,25% Parfum, 0,2% Ultramarine-Blau und 1,0% Natriumpolyacrylat. Das Waschmittel dieser Formulierung stellt ein ausgezeichnetes Vollwaschmittel dar und ist besonders brauchbar für das Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen. Es ist physikalisch und ästhetisch ansprechend, da es

nicht staubt und ausserordentlich frei fliesst, so dass es in Glas- und Kunststoff-Flaschen mit engem Hals abgefüllt werden kann, aus denen es leicht abgegeben wird.

In Vergleichstests mit ähnlichen Zusammensetzungen, die kein Polyacrylat enthielten, führten die erfindungsgemässen Hohlkugelchen enthaltenden Zusammensetzungen zu einer besseren Entfernung von Schmutz und Flecken, wenn unterschiedliche Schmutzarten und Flecken auf einer Vielzahl von Testgeweben, einschliesslich Baumwolle, Polyester-Baumwolle Mischgeweben, Polyestergeweben und anderen synthetischen Geweben untersucht wurden. Hinsichtlich der Fleckenentfernung wurde oft festgestellt, dass die Polyacrylate häufig gegenüber Flecken wirksamer sind als grössere Mengen der kostspieligeren Enzyme, die bei der Fleckenentfernung gewöhnlich spezifischer wirken und daher bei Kombinationen von Flecken, wie sie in vielen Wäschefüllungen auftreten, nicht so wirksam sind. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Polyacrylat besitzen auch ausgezeichnete Wirkung gegen eine erneute Ablagerung von entferntem Schmutz.

Das Herstellungsverfahren kann das gleiche sein wie in Beispiel 1, und es können verschiedene die Verarbeitung fördernde Mittel und Hilfsstoffe verwendet werden, wie in diesem Beispiel angegeben ist. Es können auch bestimmte Hilfsstoffe weggelassen werden, wie ebenfalls in Beispiel 1 erläutert ist. Die Mischtemperatur im Crutcher kann modifiziert und z.B. auf 52 °C erhöht werden. Auch die Anteile der verschiedenen Komponenten können innerhalb der angegebenen Bereiche um ± 10%, ± 20% und ± 30% variiert werden, wobei dennoch verarbeitbare Crutcher Mischungen erhalten werden, die zu den gewünschten Hohlkugelchen und Waschmittelzusammensetzungen führen. Verschiedene Verbindungen können in Form wässriger Lösungen zugesetzt werden, vorausgesetzt, die Menge der mit ihnen zugeführten Feuchtigkeit wird von der Menge in der Crutcherformulierung abgezogen. Es können auch andere Reihenfolgen der Zugabe angewandt werden. Anstelle von Zeolith 4A können die Zeolithe X und Y verwendet werden, ferner andere Typen von Zeolith A. Zwar wird bevorzugt der hydratisierte Zeolith 4A dieses Beispiels verwendet, doch sind verschiedene Hydratationsgrade des Zeoliths annehmbar und in einigen Fällen können nahezu wasserfreie kristalline Zeolithe oder amorphe Zeolithe verwendet werden. Die Variierung der Polyacrylatmenge innerhalb des angegebenen Bereiches, z.B. auf 1,0 und 1,7% in den Hohlkugelchen führt immer noch zu brauchbaren Produkten, jedoch weisen die Produkte mit grösserem Anteil an Natriumpolyacrylat gewöhnlich eine bessere Wirkung hinsichtlich der Reinigung, der Absorption des nichtionischen Waschaktivstoffes und der Verbesserung des Sprühtrocknungsverfahrens auf. Gewöhnlich ist es nicht erwünscht, mehr als etwa 2% Polyacrylat zu verwenden, da seine Wirksamkeit mit höheren Konzentrationen abnimmt und die erzielten Vorteile nicht wirtschaftlich sind.

Beispiel 4

Es wird ein Produkt ähnlich wie in Beispiel 3 hergestellt, jedoch unter Verwendung von Alcosperse 107, einer Natriumpolyacrylatlösung, in der das Polyacrylat ein Molekulargewicht von etwa 1000 oder 1000 bis 2000 hat. Sie stellt eine klare bernsteinfarbene Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 30% dar. Der verwendete Anteil an Alcosperse 107 ist dem Feststoffgehalt von Alcosperse 107D äquivalent, das in Beispiel 1 verwendet wurde. Anstelle von Alcosperse 107 können auf Feststoffbasis entsprechende Mengen von Alcosperse 107 (25% Feststoffe) und 149 (40% Feststoffe) verwendet werden. Mit Alcosperse 107 werden jedoch bessere Ergebnisse erzielt, so dass Alcosperse 107 bevorzugt wird. In der Formulierung werden im Vergleich zu Beispiel 3 keine wesentlichen

Veränderungen vorgenommen, auch nicht im Verfahren.

Die durch Sprühtrocknung der Crutcher Mischung erhaltenen Hohlkugeln werden nach dem beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Neodol 23-6,5 als nichtionischem Waschkativstoff in ein fertiges Waschmittel übergeführt. Das unter Verwendung von Alcosperse 107 hergestellte Produkt stellt ein ausgezeichnetes phosphatfreies Waschmittel dar, das als Vollwaschmittel brauchbar ist, Wirksamkeit gegenüber einer Vielzahl von Flecken besitzt, einschliesslich flüssigem kosmetischem Make-up und synthetischem Sebum (Spangler-Typ). Eine Testgruppe von 10 Personen bevorzugte stark ein solches Produkt im Vergleich zu einem, das kein Alcosperse 107 enthielt. In ähnlicher Weise wurde eine solche Bevorzugung durch Instrumentenmessungen von gewaschenen Materialien angezeigt. Die beschriebenen Tests wurden an Baumwolle, Dacron-Baumwolle und Nylon-Geweben durchgeführt. Die Testbedingungen umfassten Maschinenwäsche unter Verwendung von Wasser mit einer Härte von 150 ppm, einer Waschkativstoffkonzentration von 0,07 Gew.-% und Wasser mit einer Temperatur von 49 °C.

Es wurden die gleichen Verfahrensvorteile wie in Beispiel 3 beobachtet, einschliesslich einer ausgezeichneten Dispergierung der Materialien im Crutcher und eines sauberen Versprühens des Produktes. Die Hohlkugeln weisen eine messbar grössere Porosität auf als die Kontrollkugeln ohne Polyacrylat. Das Schüttgewicht ist um nicht mehr als einige wenige Prozent geringer, z.B. um 3%, was für solche konzentrierte Produkte wichtig ist. Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man den Gehalt der verschiedenen anderen wesentlichen Komponenten in der Formulierung um $\pm 15\%$ und $\pm 30\%$ innerhalb der angegebenen Bereiche variiert. Diese Ergebnisse werden auch erzielt, wenn andere Zeolith-A-Typen mit unterschiedlichem Hydratationsgrad von z.B. 15 und 22% und Polyacrylate mit einem Molekulargewichtsbereich von 1000 bis 5000 verwendet werden. Vorzugsweise sind diese Polyacrylate mit Natrium neutralisiert, entweder vollständig oder zumindest zu etwa 50%. Es können jedoch auch weniger neutralisierte verwendet werden.

Ähnliche Ergebnisse wie die vorstehend berichteten werden auch erzielt, wenn man den Fluoreszenzaufheller, das Parfum, das Enzym und die die Verarbeitung fördernden Substanzen (Zitronensäure und Magnesiumsulfat) weglässt. In diesen Fällen sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Sprühtrocknung bald nach der Herstellung der Crutcher Mischung erfolgt, so dass sich die Mischung im Crutcher nicht absetzt. Es ist klar, dass die individuellen Eigenschaften der weggelassenen Materialien verlorengehen, doch stellt das Produkt immer noch ein gutes Waschmittel dar, die Crutcher Mischung wird gut dispergiert und leicht getrocknet und die Hohlkugeln besitzen verbesserte Porosität.

Beispiel 5

Ein 4536 kg Crutcheransatz für die Herstellung sprühtrockneter Hohlkugeln gemäss der Erfindung, die kein wasserlösliches Silikat enthalten, wird dadurch erhalten, dass man 2132 kg entionisiertes Wasser mit einer Temperatur von etwa 27 °C und darauf zu Anfang unter niedriger Mischgeschwindigkeit 47,2 kg Tinopal 5 BM Extra Conc. (Ciba-Geigy), 5,9 kg Ultramarin-Blau-Pulver, 3,2 kg Natriumpolyacrylat (Alcosperse 107D), 957,5 kg hydratisierten Zeolith 4A (Linde, 20% Kristallisationswasser), 283,5 kg Thixo-Jel Nr. 1 (Bentonit), 714,4 kg Natriumbicarbonat (technische Qualität), 351,1 kg Natriumcarbonat (natürliche wasserfreie Soda) und 41,3 kg Titandioxid (Anatase) in den Crutcher gibt. Während des Vermischens der verschiedenen Komponenten wird die Mischgeschwindigkeit auf einen mittleren Wert erhöht und zuletzt auf einen hohen Wert, und nachdem alle Bestandteile zugefügt sind, was etwa 15 Minuten in Anspruch nimmt, wird

das Vermischen etwa 1 Stunde fortgesetzt (in einigen Fällen kann 4 Stunden lang gemischt werden). Während dieser Zeit kann ein Teil des Wassers, z.B. etwa 90,7 bis 272,2 kg durch Verdampfung verlorengehen und, falls gewünscht, ersetzt werden. Während des Vermischens ist die Crutcher aufschlammung ständig beweglich, und es tritt keine Gelbildung, kein Absetzen oder ein Verbacken auf. Da das Bicarbonat während der Sprühtrocknung partiell zu Carbonat zersetzt wird, kann die Menge Bicarbonat und Carbonat in der Crutcherformulierung variiert werden, je nach den Bedingungen im Sprühtrocknungsturm.

Etwa 5 Minuten nachdem alle Komponenten der Crutcher Mischung zugesetzt wurden, wird die Mischung aus dem Crutcher in eine Pumpe geführt, die sie unter einem Druck von etwa 21 kg/cm² in das obere Ende eines im Gegenstrom betriebenen Sprühturmes einführt, in dem die Anfangstemperatur etwa 430 °C und die Endtemperatur etwa 105 °C beträgt. Die gebildeten, im wesentlichen aus anorganischem Material bestehenden Hohlkugeln haben ein Schüttgewicht von etwa 0,6 bis 0,7 g/ml, ein anfängliches Haftvermögen von unter 10% und Teilchengrössen in einem Bereich, der im wesentlichen einer lichten Maschenweite von 2,00 mm bis 0,25 mm entspricht (sie werden auf diesen Bereich ausgesiebt), und einen Feinstoffanteil, der ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,297 mm passiert von etwa 15%. Der Feuchtigkeitsgehalt der Hohlkugeln beträgt 1 bis 10%. Die Hohlkugeln sind freifliessend (Fliessrate 80%), nicht klebend, zufriedenstellend porös, haben dennoch eine feste Oberfläche und vermögen leicht wesentliche Teile flüssigen nichtionischen Waschkativstoff zu absorbieren, ohne unerwünscht klebrig zu werden.

Aus den sprühtrockneten Hohlkugeln werden Waschmittel hergestellt, indem man auf die Oberfläche der umgewälzten Kugeln eine normalerweise wachsartige nichtionischen Waschkativstoff aufsprüht. Man verwendet Neodol 23-6,6, jedoch kann auch Neodol 23-7 oder Neodol 25-7 verwendet werden. Der nichtionische Waschkativstoff wird in erwärmtem Zustand mit einer Temperatur von etwa 45 °C in einer solchen Menge aufgebracht, dass das Endprodukt 20% des nichtionischen Waschkativstoffes enthält. Proteolytisches Enzym (Alcalase) wird in Pulverform in einer Menge aufgebracht, dass seine Konzentration im Produkt etwa 1,5% beträgt. Ferner wird Parfum in einer Menge aufgesprüht, dass seine Konzentration 0,25% ausmacht. Das erhaltene Waschmittel hat ein Schüttgewicht von etwa 0,7 bis 0,8 g/ml und enthält 32,45% Zeolith (hydratisiert), 19,7% nichtionischen Waschkativstoff, 18,5% Natriumcarbonat (von dem ein Teil durch Zersetzung des Natriumbicarbonats gebildet ist), 13,5% Natriumbicarbonat, 1,3% freies Wasser, 1,4% Enzym, 1,6% Fluoreszenzaufheller, 0,25% Parfum, 0,2% Ultramarin-Blau, 9,6% Bentonit (Thixo-Jel), 0,1% Natriumpolyacrylat und 1,4% Titandioxid. Dieses Waschmittel stellt ein ausgezeichnetes Vollwaschmittel dar, das sich zum Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen eignet. Es staubt nicht und ist extrem freifliessend. Man hat gefunden, dass Waschmittelzusammensetzungen, wie die vorstehende Bentonit enthaltende Calciumionen, wesentlich besser binden, aber was noch wichtiger ist, sie lassen auf der mit ihnen in einer automatischen Waschmaschine gewaschenen Wäsche weniger Zeolithrückstände zurück, insbesondere wenn die Wäsche auf der Leine getrocknet wird, als vergleichbare Zusammensetzungen, die weniger Bentonit und Natriumsilikat in den sprühtrockneten Hohlkugeln enthalten. Der Unterschied ist besonders ausgeprägt, wenn das Waschwasser sehr hart ist, z.B. 200 ppm als Calciumcarbonat enthält, das Waschwasser kalt ist und ein Schälender Waschgang angewandt wird.

Die in Beispiel 1 angegebenen Herstellungsverfahren und

Modifizierungen können angewandt und bestimmte Hilfsstoffe wie dort erwähnt weggelassen werden. Die Anteile der verschiedenen Komponenten können innerhalb der zuvor genannten Bereiche um $\pm 10\%$, $\pm 20\%$ und $\pm 30\%$ variiert werden, wobei bearbeitbare Crutcher-mischungen erhalten werden, die in die gewünschten Hohlkugeln und Waschmittelzusammensetzungen übergeführt werden können. Der Feststoffgehalt in der Crutcher-mischung kann über den angegebenen Bereich variiert werden, z.B. auf 45 und 65%, wobei eine gute Vermischung und Sprühtrocknung erreicht wird. Anstelle von Zeolith 4A können die Zeolithe X und Y verwendet werden, ferner andere Zeolith-A-Typen. Zwar wird der in diesem Beispiel verwendete hydratisierte Zeolith 4A bevorzugt, doch sind auch andere Hydratationsgrade des Zeoliths annehmbar und in einigen Fällen können nahezu wasserfreie kristalline Zeolithe oder amorphe Zeolithe verwendet werden. Auch die Variierung der Bentonitmenge innerhalb des angegebenen Bereichs, z.B. auf 10 und 17% führt immer noch zu brauchbaren Produkten. Diejenigen mit einem grösseren Bentonitanteil verhindern gewöhnlich jedoch wirksamer die Ablagerung von Zeolith auf der Wäsche.

Die mit den erfindungsgemässen Hohlkugeln hergestellten Waschmittelzusammensetzungen, die wenig lösliches Silikat oder kein Silikat enthalten, erzielten Verbesserungen bezüglich der Ablagerung von weniger Rückstand auf der gewaschenen Wäsche wurden durch Untersuchung des beschriebenen Produktes im Vergleich zu einem Kontrollprodukt nachgewiesen, das im wesentlichen in gleicher Weise formuliert war, aber keinen Bentonit und etwa 8% Natriumsilikat enthielt. Bei einer solchen Bewertung in einer Whirlpool Suds Save Modell-Waschmaschine betrug die Waschperioden in einem Schongang 8 Minuten. Die Waschmittelkonzentration betrug 0,06%, das Waschwasser hatte eine kombinierte Calcium-Magnesium-Härte von insgesamt 200 ppm als Calciumcarbonat und die Wassertemperatur betrug 24 °C. Gewaschen wurden: 100%ige Baumwolle, 100%iger Polyester, 85% Acetat und 15% Nylon sowie 65% Polyester und 35% Baumwolle. Die Wäsche wurde nass und nach dem Trocknen auf der Leine begutachtet. In beiden Fällen wurde kein Rückstand festgestellt. Bei Verwendung des Kontrollwaschmittels wurde bei allen Testproben ein mässiger Rückstand beobachtet.

Die oben beschriebenen Ergebnisse des praktischen Versuches wurden durch Wiegen des Rückstandes bestätigt, der auf einer Denim-Testprobe zurückgelassen wurde. In diesem Test wird das aus den erfindungsgemässen Hohlkugeln hergestellte Waschmittel durch eine Probe des Denim-Materials filtriert, wobei sich das Waschmittel in Lösung-Suspension in einer Konzentration von 0,12% in Wasser mit einer Härte von 200 ppm (als CaCO_3) und 24 °C befindet. Das Gewicht des Rückstandes auf dem Gewebe wird registriert und mit dem Wert verglichen, der mit der Kontrollprobe erhalten wurde. Dabei stellte man fest, dass der Rückstand im Vergleich zur Kontrollprobe nur etwa 75% betrug, was eine wesentliche Verbesserung darstellt.

Im oben angegebenen Hafttest, mit dem die Klebrigkeit der Waschmittel gemessen wird, werden 10 g der Hohlkugeln (oder der Waschmittelzusammensetzung in einigen Fällen) gleichmässig zwischen zwei Uhrgläser gegeben, die jeweils einen Durchmesser von etwa 23 cm haben. Auf das obere Glas wird ein Gewicht von 500 g gelegt (bei beiden Gläsern ist die konkave Seite nach oben gerichtet). Nach etwa 5 Minuten langem Stehen wird das Gewicht vom oberen Glas entfernt und das untere Glas umgedreht, worauf man das an diesem Glas haftende Produkt wiegt. Die prozentuale Haf-

tung stellt die Anzahl der Gramm an Produkt dar, die auf dem Glas verbleibt, dividiert durch 10 und multipliziert mit 100.

Der Fliessindex ist der Wert, der aus einem Fließstest resultiert, in dem die volumetrischen Fließgeschwindigkeiten der Hohlkugeln (und in einigen Fällen des Endproduktes) und von standardisiertem Ottawa Sand (-20, +60, U.S. Siebreihe) verglichen werden, indem man die Zeit misst, die für eine vollständige Entleerung eines 1,9-l-Mason-Gefässes durch ein Loch mit einem Durchmesser von 2,2 cm in einer Düse an dessen Deckel erforderlich sind. Der Index ist die Zeit, die der Sand erfordert, dividiert durch die Zeit, die das Testprodukt benötigt, ausgedrückt als Prozentsatz.

Beispiel 6

Der Versuch des Beispiels 5 wird in kleinerem Masstab ohne Polyacrylat in der Crutcher-mischung wiederholt. Die Durchsatzgeschwindigkeit durch den Sprühtrocknungsturm ist merklich verringert und auch die Absorptionsfähigkeit der Hohlkugeln für den nichtionischen Waschaktivstoff ist geringer (oder das erhaltene Produkt ist etwas klebriger, wenn die gleiche Menge an nichtionischem Waschaktivstoff verwendet wird). Die Crutcher-mischung wird im Crutcher jedoch nicht fest, die Hohlkugeln können durch Sprühtrocknen hergestellt werden und das gebildete Waschmittel stellt, obwohl es einen geringeren Gehalt an nichtionischem Waschaktivstoff von z.B. 17% aufweist, um die Fließfähigkeit und nicht klebenden Eigenschaften zu erzielen, dennoch ein brauchbares Produkt dar.

Beispiel 7

Das Verfahren des Beispiels 5 wurde mit 2% Natriumsilikat mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:2,4 wiederholt, das als 47,5%ige wässrige Lösung in den Crutcher gegeben wurde. Die Crutcher-mischung bildet beim normalen Herstellungsverfahren kein Gel, jedoch ist es erwünscht, Magnesiumsulfat und Zitronensäure als die Verarbeitung fördernde Mittel zu verwenden, um eine Gelbildung oder ein Festwerden zu verhindern, wenn die Mischung länger als normal im Crutcher gehalten wird. Auch lässt die Waschmittelzusammensetzung auf der gewaschenen Wäsche mehr Rückstand zurück, was mehr auffällt, wenn die Farben dieser Wäsche dunkel sind.

Beispiel 8

Das Verfahren des Beispiels 5 wurde mit 5% wasserhaltigem Natriumsilikatpulver (Britesil) wiederholt, das nachträglich zusammen mit dem Enzympulver zugesetzt wurde. Diese nachträgliche Silikatzugabe scheint die Zeolithablagerung auf den gewaschenen Geweben nicht wesentlich in nachteiliger Weise zu beeinträchtigen, unterstützt die korrosionsverhindernde Wirkung auf die Aluminiumteile der Waschmaschine, die Wasserenthärtung und trägt zu den Gerüststoffen bei.

Beispiel 9

Das Verfahren des Beispiels 5 wurde nur mit Wasser, Zeolith, Bentonit, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Natriumpolyacrylat in der Crutcher-mischung und in den aus ihr hergestellten Hohlkugeln wiederholt. Nachträglich wurde nur der nichtionische Waschaktivstoff aufgebracht. Das erhaltene Produkt besitzt zufriedenstellende Reinigungseigenschaften, ist jedoch aus ästhetischen Gründen kommerziell nicht annehmbar, weil es kein Parfum enthält. Auch reinigt es nicht so gut wegen der Abwesenheit von Enzymen und es hat auch nicht die bläuernde und aufhellende Wirkung des Ultramarin-Blau und von fluoreszierenden Mitteln in anderen Formulierungen.