

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156485 B



(21) Patentansøgning nr.: 4285/81 (51) Int.Cl.⁴ C 11 D 11/00
C 11 D 3/08
(22) Indleveringsdag: 28 sep 1981 C 11 D 3/10
C 11 D 3/12
(41) Alm. tilgængelig: 29 mar 1983
(44) Fremlagt: 28 aug 1989
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: -
(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US
(72) Opfinder: James Arthur *Kaeser; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til retardering af gelering af bicarbonat-carbonat-zeolit-silikat-mixerblandinger

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 4165/80

(57) Sammendrag:

4285-81

Gelering og stivnen af ønskeligt blandbare og pumpelige mixeropslæmninger omfattende af natriumcarbonat, natriumbicarbonat, zeolit og natriumsilikat i et vandigt medium hæmmes og hindres ofte ved, at der til et sådant medium sættes et citronsyremateriale, såsom citronsyre og/eller vandopløseligt citrat, og magnesiumsulfat. Der kan alternativt anvendes magnesiumcitrat.

DK 156485 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af ikke-gelerende vandige opslæmninger af uorganiske saltblandinger. Opfindelsen angår mere specielt anvendelsen af visse stoffer, der i kombination fremkalder en uventet god og forbedret anti-gelerende virkning, forebygger geldannelse, for kraftig fortykkelse og stivnen af bicarbonat-carbonat-zeolit-silikatopslæmninger, hvoraf der kan fremstilles partikelformede kraftigt virkende syntetiske organiske detergentprodukter, f.eks. ved sprøjtetørring af sådanne opslæmninger og senere sprøjtning af de resulterende tørrede perler med et syntetisk ikke-ionogent detergent.

Vandige mixerblandinger indeholdende bicarbonat, carbonat, zeolit og silikat i betydeligt omfang har en tilbøjelighed til at gelere eller stivne for tidligt, undertiden før de kan blive blandet omhyggeligt og pumpet ud af en mixer eller et ælteværk til sprøjtetårn. Der er følgelig blevet foretaget dyre forsøg med henblik på at finde veje til at formindske sådanne systemers tendens til at størkne eller gelere i mixeren eller ælteværket. Inkorporering af små mængder citronsyre eller vandopløseligt citrat i mixerblandingen forsinker eller hindrer geldannelse og stivnen af bicarbonat-carbonat-silikatblandinger og tillader kommerciel sprøjtetørring deraf efter normale metoder til udpumpning af mixerindholdet til sprøjtedyserne. Selv om den således opfundne fremgangsmåde var og er vellykket, er den imidlertid blevet fortrængt af den foreliggende fremgangsmåde, når zeolit indgår i mixeren, og den opnåede antigelerende virkning er større. Ud over at forbedre den antigelerende virkning og forøge længden af det tidsrum, i hvilket en mixerblanding vil være til at arbejde med uden at kræve inkorporering af signifikant større mængder antigeleringsmiddel, tillader den foreliggende opfindelse anvendelse af en mindre mængde organisk materiale, hvorved der er formindsket risiko for, at det sprøjtetørrede materiale forringes af tørningsvarmen og produktets absorptionsevne og strømnings-

egenskaber forbedres. Medens citronsyrekomponenten, hvis den anvendes i større mængde, kan indvirke på absorptionen af flydende ikke-ionogent detergent, der er sprøjtet på de sprøjtetørrede grundperler, viser magnesiumsulfat sig at
5 være ønskeligt absorberende og hjælper herved med til at gøre produktet fritstrømmende.

I den vandige mixerblanding kan de forskellige opløste anti-gelerende forbindelser ionisere, og det kan derfor antages, at der i mixerblandingen findes magnesium-, citrat- og sul-
10 fationer. Mixerblandingerne, hvortil der er sat blandinger af forbindelser, som resulterer i den samme ioniske sammensætning, er følgelig også nyttige til at hæmme og hindre gelering af uorganiske mixerblandinger. Der kan således anvendes magnesiumcitrat eller surt magnesiumcitrat, fortrins-
15 vis med natriumsulfat, men også uden nærværelse af sulfatet, fordi det antages, at magnesium- og citrationerne er de mest effektive ved inhibering af geldannelse. Citronsyre og de forskellige citrater kan i den foreliggende tekst blive omtalt som "citronsyremateriale".

20 Ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles en blandbar og pumpelig mixeropslæmning, som ikke gelerer eller stivner for tidligt, og som kan blandes og pumpes i et tidsrum på mindst én time efter fremstillingen, og som indeholder fra 40 til 70% tørstof og 60 til 30% vand, af hvilket tørstofindhold, på basis af 100% tørstof, 20-45% er natriumbicarbonat, 10-30% er natriumcarbonat, 5-25% er natriumsilikat af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,4 til 1:3, og 10-65% er zeolit, idet forholdet af natriumbicarbonat:natriumcarbonat er i intervallet fra 1:1 til 4:1, forholdet natriumcar-
30 bonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:2,5 til 5:1, forholdet natriumbicarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:1 til 8:1, og forholdet zeolit:silikat er i intervallet fra 1:2 til 10:1, og hvilket tørstofindhold, beregnet på basis af opslæmningen, indeholder en gelerings-

retarderende mængde af en kombination af 0,1-2% af et citronsyremateriale, valgt fra den gruppe, der består af citronsyre, et eller flere vandopløselige citrater og blandinger deraf, og fra 0,1 til 1,4% magnesiumsulfat, idet
5 den samlede mængde af sådant citronsyremateriale og magnesiumsulfat udgør mindst 0,4% af opslæmningen. Opfindelsen angår en fremgangsmåde til at hæmme eller hindre gelering af en blandbar og pumpelig mixeropslæmning af den beskrevne almene bicarbonat-carbonat-zeolit-silikattype, ved
10 dertil at sætte et citronsyremateriale og magnesiumsulfat i de beskrevne små mængder. Opfindelsen angår også en fremgangsmåde, hvori magnesiumcitrat indgår eller anvendes som antigelerende materiale.

Selv om den foreliggende opfindelses antigelerende træk også
15 kan opnås med andre uorganiske byldermaterialer end dem, som primært er af bicarbonat, carbonat, zeolit, silikat og vand, såsom de, der ikke omfatter zeolitten, konstateres de mest signifikante anti-gelerende virkninger, når de zeolitholdige mixerblandinger behandles ved hjælp af fremgangsmåden ifølge
20 opfindelsen, dvs. tilsætning af citronsyremateriale og magnesiumsulfat (eller magnesiumcitrat). Det er signifikant, at zeolitten, selv om det er hydratiseret, ikke kan gå i opløsning i mixeren, og nærværelsen heraf kan følgelig forårsage signifikant fortykkelse af blandingen. Også de findelte zeolitpartikler kan tjene som kerner for geldannelse og for udfældning.
25

Opslæmningerne eller mixerblandingerne, der er behandlet i overensstemmelse med opfindelsen, omfatter ca. 40 til ca,
30 70% tørstof og ca. 60 til ca. 30% vand. Tørstofindholdet, baseret på 100% tørstof, er ca. 20 til ca. 45% natriumbicarbonat, ca. 10 til ca. 30% natriumcarbonat, ca. 10 til ca. 65% zeolit og ca. 5 til ca. 25% natriumsilikat, af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,4 til 1:3. I sådan-

ne sammensætninger er forholdet natriumbicarbonat:natriumcarbonat i intervallet fra ca. 1 eller 1,2:1 til ca. 4:1, forholdet natriumcarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra ca. 1:2,5 til ca. 5:1, forholdet af natriumbicarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra ca. 1:1 til ca. 8:1, og forholdet af zeolit:silikat er i intervallet fra ca. 1:2 til ca. 10:1. Procentdelen af citronsyremateriale, som er citronsyre, vandopløseligt citrat, en blanding af sådanne citrater eller en blanding af citronsyre og et eller flere sådanne citrater, vil være fra ca. 0,1 til ca. 2%, og procentdelen af magnesiumsulfat vil være fra 0,1 til 1,4%, på basis af opslæmningen. Den samlede mængde citronsyremateriale og magnesiumsulfat vil være mindst 0,4% og vil sædvanligvis ikke overstige 2,5-3%, idet de nævnte procentdele er baseret på en hel mixerblanding eller opslæmning, idet en sådan opslæmning omfatter de nævnte salte, vand og eventuelt indgående hjælpestoffer. Et foretrukket interval for en sådan samlet mængde af 0,5-3%, fortrinsvis 0,6-2% og bedst sædvanligvis 1-2%. Selv om anvendelsen af en kombination af citronsyremateriale, såsom citronsyre, og magnesiumsulfat foretrækkes, kan der i stedet anvendes fra 0,3 til 3%, fortrinsvis 0,5 til 2% surt magnesiumcitrat ($\text{MgHC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eller en ækvivalent mængde ækvivalent magnesiumcitrat.

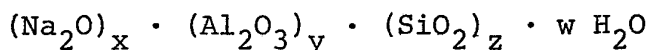
Mixeropslæmningen indeholder fortrinsvis fra 50 til 65% tørstof, idet resten er vand, og at tørstofindholdet er 25-40% natriumbicarbonat, 13-25% natriumcarbonat, 5-25% natriumsilikat af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,6 til 1:2,6, og 35-65% er hydratiseret, vandblødgørende zeolit, idet forholdet natriumbicarbonat:natriumcarbonat er i intervallet fra 1,5:1 til 3:1, forholdet natriumcarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:2 til 2:1, forholdet natriumbicarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 2:1 til 5:1, og forholdet af hydratiseret, vandblødgørende zeolit:natriumsilikat er i intervallet fra 2:1 til 7:1. I en sådan opslæmning er procentdelen af citronsyrema-

teriale og magnesiumsulfat henholdsvis 0,1-0,8 og 0,1-1,2, med et samlet minimum på 0,4%. Mixeropslæmningen indeholder mere fordelagtigt fra 55 til 65% tørstof og 45-35% vand, af hvilket tørstofindhold 25-35% er natriumbicarbonat, 13-20% af natriumcarbonat, 8-15% af natriumsilikat af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:2 til 1:2,4, og 35-50% er hydratiseret vandblødgørende zeolit. I sådanne mere foretrukne sammensætninger er forholdet natriumbicarbonat:natriumcarbonat i intervallet fra 1,5:1 til 2,5:1, forholdet natriumcarbonat:natriumsilikat i intervallet fra 1:1 til 2:1, forholdet natriumbicarbonat:natriumsilikat i intervallet fra 2:1 til 4:1, og forholdet af hydratiseret vandblødgørende zeolit:natriumsilikat i intervallet fra 3:1 til 5:1. I sådanne tilfælde er procentdelene af geleringshindrende citronsyrematerialer og magnesiumsulfat i intervallerne henholdsvis fra 0,2 til 0,6% og 0,4 til 1,1%. De heri beskrevne materialer er bortset fra vand alle normalt faste, og procentdelene og forholdene er på vandfri basis, selvom de foreliggende materialer kan sættes til mixeren som hydrater eller opløst eller dispergeret i vand. Natriumbicarbonatet er imidlertid normalt vandfrit, og natriumcarbonatet er calcineret soda, Carbonathydratet eller carbonathydraterne, såsom monohydratet, kan dog også anvendes. Silikatet sættes sædvanligvis til mixeropslæmningen som en vandig opløsning, normalt med et tørstofindhold på 40-50%, f.eks. 47,5%, og tilsættes fortrinsvis hen mod blandingsprocessens afslutning og efter forudgående tilsætning og dispergering og opløsninger af citronsyrematerialet og magnesiumsulfatet (eller magnesiumcitrat). Det anvendte silikat vil fortrinsvis have et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,6 til 1:2,6, fortrinsvis 1:1,6 til 1:2,4 og bedst 1:2 til 1:2,4.

De anvendte zeolitter omfatter krystallinske, amorfe og blandet krystallinske-amorfe zeolitter af både naturlig og syntetisk oprindelse, der tilfredsstillende hurtigt og tilstrækkeligt effektivt modvirker calciumhårdhedsioner i vaskevand. Sådanne materialer er fortrinsvis i stand

til at reagere tilstrækkeligt hurtigt med calciumioner, således at de alene eller i forbindelse med andre vandblødgørende komponenter i detergentet blødgør vaskevandet, før der optræder uønskede reaktioner af sådanne ioner med andre komponenter af det syntetiske, organiske detergentprodukt. De anvendte zeolitter kan karakteriseres som havende høj bytterkapacitet for calciumion, hvilket er normalt fra ca. 200-400 eller flere mg ækvivalenter calciumcarbonathårdhed pr. g af aluminosilikatet, fortrinsvis 250-350 mg ækvivalent/g. De har også fortrinsvis en hårdhedsdepletionsrate resthårdhed på 0,02-0,05 mg CaCO₃/liter i 1 min., fortrinsvis 0,02-0,03 mg/liter og under 0,01 mg/liter i 10 min., alt på basis af vandfri zeolit.

Selvom andre ionbyttende zeolitter også kan anvendes, vil der normalt i forbindelse med den foreliggende opfindelse blive anvendt findelte syntetiske builderpartikler af formelen



hvor x er 1, y er fra 0,8-1,2, fortrinsvis ca. 1, z er fra 1,5-3,5, fortrinsvis 2-3 eller ca. 2, og w er fra 0-9, fortrinsvis 2,5-6.

Zeolitten bør være en monovalent kationbyttende zeolit, dvs. den bør være et aluminosilikat af en monovalent kation, såsom natrium, kalium, lithium (hvor det er muligt) eller et andet alkalimetal, ammonium eller hydrogen (undertiden). Den monovalente kation af zeolitmolekylsien er fortrinsvisen alkalimetalkation, specielt natrium- eller kalium og allerbedst natrium.

Krystallinske typer af zeolitter, der kan anvendes som gode ionbyttere i forbindelse med opfindelsen, i det mindste delvis, omfatter zeolitter af følgende krystalstrukturgrupper: A, X, Y, L, mordenite og erionite, af hvilke typer A, X og Y foretrækkes. Blandinger af sådanne molekylsizeolitter kan også være velegnede, specielt når der ind-

går type A-zeolit. Disse krystallinske typer af zeolitter er velkendte i teknikken og er mere indgående beskrevet i teksten Zeolite Molecular Sieves af Donald W. Breck offentliggjort i 1974 af John Wiley & Sons. Typiske i handelen
5 værende zeolitter af de førnævnte strukturtyper er angivet i tabel 9.6 på side 747-479 i ovennævnte tekst, hvilken tabel ved omtalen heraf skal anses for inkorporeret i den foreliggende beskrivelse. Velegnede zeolitter er også blevet beskrevet i mange patentskrifter i de senere år til anvendelse som buildere i detergentprodukter.
10

Zeolitten, der blev anvendt i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er sædvanligvis syntetisk og udmærker sig ofte ved at have et netværk af porer af i alt væsentlig ens-
15 artet størrelse i intervallet fra ca. 3-10 Å, ofte ca. 4 Å (normalt), idet en sådan størrelse bestemmes entydigt af zeolitkrystallens enhedsstruktur. Den er fortrinsvis af type A eller lignende struktur, som specielt beskrevet på side 133 i den førnævnte tekst. Der er blevet opnået gode resultater, når der anvendes en type 4A molekylsizeolit, hvori
20 zeolittens monovalente kation er natrium, og zeolittens porerestørrelse er ca. 4 Å. Sådanne zeolitmolekylsier er ca. 4 Å. Sådanne zeolitmolekylsier er beskrevet i US patentskrift nr. 2.882.243, hvori de benævnes som zeolit A.

25 Molekylsizeolitter kan fremstilles i enten dehydratiseret eller calcineret form, som indeholder fra ca. 0 eller ca. 1,5% til ca. 3% fugtighed eller i hydratiseret eller vandholdig form, som indeholder yderligere bundet vand i en mængde fra ca. 4% indtil ca. 36% af zeolittens samlede vægt
30 afhængig af den anvendte zeolitttype. Den vandholdige hydratiserede form af molekylsizeolitten (fortrinsvis ca. 15-70% hydratiseret) foretrækkes i praksis i forbindelse med den foreliggende opfindelse, når et sådant krystallinsk produkt anvendes. Fremstillingen af sådanne krystaller er vel-
35 kendt i teknikken. Ved fremstillingen af zeolit A, der er nævnt ovenfor, anvendes f.eks. de hydratiserede zeolit-

krystaller, som dannes i krystallisationsmediet (såsom vandholdig amorft aluminosilikatgel) uden den højtemperaturdehydratisering (calcinerings til et vandindhold på 3% eller herunder), som normalt praktiseres ved fremstillingen af sådanne krystaller til anvendelse som katalysatorer, f.eks. krakningskatalysatorer. Den krystallinske zeolit i enten fuldstændigt hydratiseret eller delvis hydratiseret form kan udvindes ved at filtrere krystallerne fra krystallisationsmediet og tørre dem i luft ved omgivelsernes temperatur, således at deres vandindhold ligger i intervallet fra ca. 5-30% fugtighed, fortrinsvis ca. 10-25%, såsom 17-22%. Fugtighedsindholdet af molekylsizeolitten, der anvendes, kan være langt lavere, således som det tidligere er beskrevet, i hvilket tilfælde zeolitten sædvanligvis vil blive hydratiseret under knusning og anden behandling.

Zeolitten bør fortrinsvis foreligge i findelt tilstand, idet de endelige partikeldiameterer er indtil 20 mikron, f.eks. 0,005 eller 0,01-20 mikron, fortrinsvis fra 0,01-15 mikron og specielt fortrinsvis af en middelpartikelstørrelse fra 0,01-8 mikron, f.eks. 3-7 eller 12-8 mikron, hvis den er krystallinsk, og 0,01-0,1 mikron, f.eks. 0,01-0,05 mikron, hvis den er amorf. Selvom de endelige partikelstørrelser er langt mindre, vil zeolitpartiklerne sædvanligvis have en størrelse i intervallet fra 100-400 mesh, fortrinsvis 140-325 mesh. Zeolitter af ringere størrelse vil ofte støve i uheldig grad, og zeolitter af større størrelse kan ikke i tilstrækkelig grad og på tilfredsstillende måde dække carbonat-bicarbonatgrundpartiklerne.

Det foretrækkes i høj grad at fremstille mixeropslæmningen og grundperleproduktet ifølge opfindelsen (hvoraf der kan fremstilles et kraftigt virkende builderholdigt ikke-ionogent, syntetisk, organisk detergentprodukt) af i alt væsentligt uorganiske salte, nogle vandopløselige og nogle i vand uopløselige, på en sådan måde, at de vil have perleegenskaber, som fremmer absorption gennem perleoverfladerne af ikke-

ionogen detergent sprøjtet derpå i flydende form. Hjelpe-
stoffer, såsom parfumer, farvestoffer, enzymer, blegemid-
ler og strømningsfremmende midler sprøjtes derfor ofte på
perlerne med det ikke-ionogene detergent eller tilsættes
5 senere, således at deres nærværelse i sprøjtetørrede per-
ler ikke inhiberer absorptionen af detergentet. Ved stabi-
le eller normalt faste hjælpestoffer kan iblanding med den
uorganiske saltopslæmning i mixeren imidlertid også være
egnet. Det antages således, at fra 0 til så meget som 20%
10 af mixeropslæmningen kan bestå af egnede hjælpestoffer el-
ler fortyndingsmidler (fortyndingsmidler omfatter uorganiske
salte, såsom natriumsulfat og natriumchlorid). Hvis sådanne
hjelpestoffer indgår, vil mængden heraf imidlertid normalt
udgøre fra 0,1-10%, og deres indhold vil ofte være begræn-
15 set til 5% og undertiden til 1 eller 2%. Normalt vil mixer-
opslæmnings indhold af organisk materiale være begrænset
til ca. maksimalt 5% for at undgå eventuelle problemer med
klæbrighed af grundperlerne efter sprøjtetørring og for at
undgå eventuelle uheldige indvirkninger på absorption af
20 syntetisk ikke-ionogent, organisk detergent af perlerne.
På grund af at magnesiumsulfat er uorganisk og viser sig
at være nyttig til at fremme grundperlenes absorption af
ikke-ionisk materiale, og på grund af at det forbedrer ci-
tronsyrematerialets antigelerende virkning, muliggør det
25 anvendelsen af mindre citrønsyremateriale og fremmer der-
ved fremstillingen af en mere ønskelig grundperle med et
lavere organisk indhold.

Den foretrukne kombination af geleringshindrende materia-
ler, der anvendes, der har vist sig at være overraskende
30 vellykket med hensyn til at hindre geldannelse, fortykkel-
se, stivnen og tilfrysning af mixeropslæmningen, før den
kan udtømmes fra mixeren og sprøjtetørres under anvendelse
af normalæltungs-, pumpnings- og sprøjtetørringsudstyr,
er citronmaterialer og magnesiumsulfat. På grund af at mi-
35 xeropslæmningen, der indeholder både opløste og disperge-
rede, uorganiske salte, normalt er alkalisk, idet pH-vær-
dien sædvanligvis ligger i intervallet fra 9-12, fortrins-

vis ligger i intervallet fra 9-12, fortrinsvis fra 10-11, når det anvendte citronsyremateriale er citronsyre, antages den at være ioniseret og omdannet til det tilsvarende citrat eller bragt i ligevægt med citrationer. Andre opløselige citrater kan således anvendes i stedet for citronsyre, herunder natriumcitrat, kaliumcitrat og magnesiumcitrat, selvom syren anses for at være den bedste til mange anvendelser. I stedet for at tilsætte citrat kan der anvendes en blanding af syren og det neutraliserende middel, f.eks. NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$, og i stedet for syreformen kan der anvendes et citrat plus en syre om ønsket (selvom denne sidstnævnte fremgangsmåde sjældent vil blive anvendt). Mængden af citronsyremateriale i kombination med magnesiumsulfat vil normalt kun være tilstrækkeligt til at løse opgaven at hindre geldannelse i den specielle mixeropslætning, der skal behandles. For en sikkerheds skyld kan der imidlertid anvendes et overskud på f.eks. 5-20% mere end de tilstrækkelige mængder af citronsyremateriale og magnesiumsulfat. Selvom det er muligt at anvende så meget som 3,4% af kombinationen af citronsyremateriale og magnesiumsulfat, beregnet på mixerindholdets vægt, til at hæmme eller hindre geldannelse er det sædvanligvis tilstrækkeligt med fra 0,4-2,5%, fortrinsvis fra 0,5-2%. Når der anvendes et citrat, såsom et alkalimetalcitrat, kan man ønske at forøge procentdelen af additivet en smule for at kompensere for nærværelsen af den tungere kation, men af nemheds grunde vil det anførte interval for mængder af additiver omfatte både syre- og saltformerne. Med hensyn til magnesiumforbindelsen foretrækkes sulfatet særligt, men dette kan erstattes med magnesiumcitratet, når denne forbindelse anvendes, i en mængde fra 0,3-3%, fortrinsvis 0,5-2%, baseret på opslætningen.

Rækkefølgen for tilsætningen af de forskellige komponenter til mixeren antages ikke at være kritisk, bortset fra at det i høj grad foretrækkes at tilsætte silikatopløsningen

sidst og om ikke sidst i det mindste efter tilsætningen af den gelmodvirkende kombination af stoffer. Mindre ændringer af tilsætningsrækkefølgen kan også foretages under visse omstændigheder, som når en speciel rækkefølge forårsager en uønsket og utilsigtet skumdannelse. Sådanne problemer har imidlertid ikke vist sig at være alvorlige. I nogle tilfælde er det muligt at blande magnesiumsulfatet og citronsyrematerialet forud og at tilsætte denne blanding til mixeren. I andre tilfælde tilsættes citronsyrematerialet først efterfulgt af magnesiumsulfatet eller omvendt. Om ønsket kan enten citronsyrematerialet eller magnesiumsulfatet eller begge dele forud blandes med et eller flere andre materialer. I sådanne tilfælde foretrækkes det, at de anti-gelerende additivkomponenter blandes med andre mixerblandingsmaterialer før tilsætning af silikatet til mixeren. I nogle tilfælde kan man imidlertid tilsætte de anti-gelerende materialer efter tilsætning af silikatet, men fortrinsvis meget hurtigt derefter.

Under fremstillingen af mixerblandingen vil der sædvanligvis blive sat noget vand til mixeren i begyndelsen efterfulgt af magnesiumsulfat, en del af citronsyrematerialet, en del af zeolitten, bicarbonat, carbonat, resten af citronsyrematerialet, resten af zeolitten, en del af silikatet og resten af silikatet. Normalt vil mixerhastigheden og kraften blive forøget, efterhånden som stoffer tilsættes. Lave hastigheder kan f.eks. anvendes indtil efter iblanding af den sidste zeolitmængde, hvorpå hastigheden kan forøges til en middelhastighed og derpå til en høj hastighed før tilsætning af den anden portion silikatopløsning. Dispergering/opløsning af de enkelte komponenter kan eventuelt ske på forhånd. Det anvendte vand kan være ledningsvand af normal hårdhed. Teoretisk foretrækkes det at anvende deioniseret vand eller destilleret vand, hvis det er tilgængeligt, på grund af at nogle metalurenheder i vandet kan have en udløsende virkning på geldannelsen, men det

antages ikke at være nødvendigt.

5 Temperaturen af det vandige medium i mixeren vil sædvanligvis være omkring stuetemperatur eller en højere temperatur, normalt i intervallet fra 20-70°C og vil fortrinsvis ofte
10 være fra 25-40°C. Opvarmning af mixermediet kan fremme opløsning af blandingsens vandopløselige salte og forøger derved deres bevægelighed. Opvarmningen kan imidlertid nedsætte produktionshastighederne, og det er derfor en fordel ved den foreliggende opfindelse, at der kan opnås ikke-gelerende opløsninger ved lav temperatur. Temperaturer på over 70°C vil man normalt undgå på grund af muligheden for dekomponering af en eller flere mixerblandingskomponenter, f.eks. natriumbicarbonat. I nogle tilfælde forøger lavere mixer-temperaturer også den øvrige grænse for mixerens tørstof-
15 indhold, sandsynligvis på grund af at normalt gelerende komponenter gøres uopløselige.

Mixerblandingstider til opnåelse af gode opslæmninger kan variere meget fra så lidt som 10 min. for små mixere og for opslæmninger af højt fugtighedsindhold til så meget
20 som 4 timer i nogle tilfælde. Blandingstiderne, som er nødvendige for at bringe alle mixerblandingskomponenterne sammen i ét medium kan i nogle tilfælde være blot 5 min., men i andre tilfælde indtil 1 time, selvom 30 min. er en fordelagtig øvre grænse. Måles sådanne begyndelsesblandings-
25 tider vil normale ældningsperioder være fra 15 min. til 2 timer, f.eks. 20 min. til 1 time, men mixerblandingen vil være bevægelig, ikke-geleret eller stivnet i mindst 1 time, fortrinsvis i 2 timer og især 4 timer eller så efter endt fremstilling af blandingen, f.eks. 10-30 timer
30 (før udpumpning til sprøjtetårnet).

Mixeropslæmningen med de forskellige salte og eventuelle andre komponenter deraf opløst eller i partikelform ensartet fordelt deri delvis på grund af de ønskelige anti-gelerende virkninger af citrønsyreforbindelsen og magne=

siumsulfatet overføres på sædvanlig måde til et sprøjte-tørringstårn, som er anbragt nær ved mixeren. Opslæmningen ledes normalt fra mixeren bund til en positiv fortrængningspumpe, som ved højt tryk tvinger den gennem sprøjtedyser i

5 toppen af et almindeligt sprøjtetårn (modstrøms eller medstrøms), hvori smådråberne af opslæmningen falder gennem en varm tørregas, som sædvanligvis er sammensat af brændselsolie- eller naturgasforbrændingsprodukter, hvori smådråberne tørres til den ønskede absorberende perleform.

10 Under tørringen omdannes en del af bicarbonatet til carbonat under frigivelse af carbondioxid, hvilket viser sig at forbedre de fremstillede perlers fysiske egenskaber, således at de bliver bedre til at absorbere væsker, såsom flydende ikke-ionisk detergent, der derpå kan sprøjtes på dem senere.

15 Zeolitkomponenten af de fremstillede grundperler fremmer også absorptionen af væske, således at mindre dekomponering af bicarbonat stadig resulterer i et kraftigt absorberende produkt.

Efter tørring sigtes produktet til den ønskede størrelse,

20 f.eks. 10-100 mesh, US standard-si-serie, og produktet er klar til påsprøjtning af ikke-ionisk detergent, idet perlerne enten er varme eller afkølede (til stuetemperatur). Det ikke-ioniske detergent vil imidlertid sædvanligvis have en forhøjet temperatur for at sikre, at det er flydende.

25 Ved afkøling til stuetemperatur vil det dog hensigtsmæssigt være et fast stof, som ofte ligner et voksagtigt fast stof. Det ikke-ioniske detergent, der tilføres til omtumlede perler på sædvanlig måde som et sprøjtepræparat eller som smådråber, er fortrinsvis et kondensationsprodukt af ethylenoxid og højere fedtalkohol, idet den højere fedtalkohol har 10-20 carbonatomer, fortrinsvis 12-16 carbonatomer og mere fortrinsvis gennemsnitligt 12-13 carbonatomer, og idet

30 det ikke-ioniske detergent indeholder fra 3-20 ethylenoxid-grupper pr. molekyle, fortrinsvis fra 5-12 og bedst fra 6-8.

35 I stedet for ethylenoxidet, der kondenseres med højere fedtalkohol, kan den lipofile del af detergentet være aromatisk, f.eks. nonylphenyl, isooctylphenyl eller lignende alkylphe=

nyler, der kan opnås ud fra tilsvarende phenoler. Mængden af ikke-ionisk detergent i slutproduktet vil sædvanligvis være fra 10-25%, såsom fra 20-25%.

- 5 Selvom væskeabsorptionsevnen af grundperlerne kan være god, når man anvender citronsyre alene som anti-gelerende middel uden magnesiumsulfat, vil det med nogle grundperlematerialer og ikke-ioniske detergenter være vanskeligt at få mere end 20% af de ikke-ioniske detergenter absorberet tilfredsstillende af grundperlerne. Det har vist sig, at den fore-
- 10 liggende anti-geleringsbehandling, som anvendes til en zeolitholdig formel og under anvendelse af en blanding af citronmateriale og magnesiumsulfat, f.eks. citronsyre og magnesiumsulfat, og hvor der ofte anvendes mindre citronsyre, til at frembringe den samme bearbejdelighed af mixer-
- 15 blandingen, kan resultere i perler af bedre absorptions-egenskaber, hvori f.eks. så meget som 22% eller endog 25% ikke-ionisk detergent kan blive absorberet i løbet af et rimeligt tidsrum under dannelse af et fritstrømmende produkt.
- 20 Et foretrukket færdigt præparat fremstillet af de tidligere beskrevne grundperler indeholder fra 15-25%, fortrinsvis 20-25% af det ikke-ioniske detergent, f.eks. Neodol 23-6,5, fremstillet af Shell Chemical Company, 15-25% natriumbicarbonat, 5-15% natriumcarbonat, 25-35% zeolit, 5-15% natrium-
- 25 silikat, f.eks. af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på ca. 1:2,4, 1-3% fluorescerende klaremiddel, 0,5-2% proteolytisk enzym, tilstrækkeligt blånelse til at farve produktet og gøre vasken hvid, som beskrevet, 3 eller 5-10% fugtighed, 0,25-1,2% citronsyremateriale, fortrinsvis natriumcitrat, og 0,8-2%
- 30 magnesiumsulfat. I stedet for blandingen af citronsyremateriale og magnesiumsulfat kan der indgå fra 0,3-3% magnesiumcitrat, fortrinsvis 0,2-2%. Der kan eventuelt indgå natriumsulfat som fortyndingsmiddel, men mængderne deraf vil normalt være begrænset til 20%, fortrinsvis til 10% og bedst
- 35 til under 5%, hvis det overhovedet indgår. De fremstillede

grundperler uden ikke-ionisk detergent og hjælpestoffer vil fortrinsvis omfatte fra 20-35% natriumbicarbonat, 10-20% natriumcarbonat, 30-45% zeolit, 10-20% natriumsilikat, 0,3-2% natriumcitrat og 1-2% magnesiumsulfat (eller 0,5-4% magnesiumcitrat), 0-10% af et eller flere hjælpestoffer og/eller fortyndingsmidler og 3-10% fugtighed. I sådanne produkter vil natriumbicarbonatmængden i de sprøjte perler normalt ligge i intervallet fra 1,2 til 4 gange mængden af natriumcarbonat, f.eks. 1,5-3 gange.

Det meget gunstige resultat af at inkorporere de nævnte små procentdele citronsyreforbindelse og magnesiumsulfat eller magnesiumcitrat i mixeropslæmningen i overensstemmelse med opfindelsen er dobbelt, idet gelling og stivnen af mixerblandingen i kedelen før fuldstændig udtømning heraf hindres, og der desuden kan fremstilles mixeropslæmninger af højere tørstofindhold. Driftsstof og rensninger undgås. Selvom mange bicarbonat-carbonat-zeolit-silikatblandinger, som ønskeligt anvendes i mixerblandinger til fremstilling af grundperler til builderholdige partikelformede, ikke-ioniske detergentprodukter, normalt vil gelle og stivne i mixeren, kan der med den foreliggende opfindelse med ringe omkostninger og uden skadelige virkninger for produktet anvendes de ønskede mængder af sådanne buildersalte og foretages variationer i sådanne forhold efter ønske uden frygt for tilfrysning af mixeren. Undersøgelser af slutproduktet viser, at der ikke er skadelige virkninger på grund af nærværelsen af citronsyrematerialet og magnesiumsulfatet deri. I virkeligheden kan der opnås nogle positive resultater på grund af metalion-sekvestering og forbedret absorption af ikke-ionisk detergent. Nærværelsen af citronsyrematerialet antages at fremme bevarelsen af stabiliteten af parfumer og farver, som indgår, og kan hjælpe med til at hindre udvikling af utiltalende lugt fra nedbrydning af andre organiske additiver, såsom proteolytiske enzymer og proteinholdige materialer. Nærværelse af citronsyrematerialerne og magnesiumsulfatet i grundperlerne har også den ønskelige virkning at få det gellingshindrende mate-

riale, som indgår i eventuelle grundperler eller detergent-
perler, der skal genbearbejdes, således at sådant materiale,
hvis det falder uden for specifikationen (f.eks. er af for
ringe størrelse eller er blevet fastholdt på tårnvæggen),
5 kan blandes med vand og omarbejdes til en mere koncentre-
ret genbearbejdningssblanding til efterfølgende blanding igen
med den almindelige mixerblanding. En sådan blanding med
vand er lettere, end hvis det anti-gelørende materiale ikke
indgik i grundperlerne til hindring eller hæmning af gel-
10 dannelselse eller for kraftig fortykkelse.

De følgende eksempler belyser den foreliggende opfindelse. Med
mindre andet er angivet, er alle temperaturer i grader celcius
og alle dele vægtdele i eksemplerne og i hele den foreliggende
tekst. Når der er angivet zeolitvægte og zeolitdele refererer
15 dette til anvendelse af det normale hydrat, fordi det antages,
at zeolithydratvandet ikke forlader zeolitten og ikke bliver
en del af det vandige opløsningsmiddel i de foreliggende ælt-
ningsoperationer.

20 Eksempel 1

Der fremstilles en mixerblandingsportion på 4,536 kg ved
trinvis iblanding i vand ved en temperatur på ca. 27°C un-
der anvendelse af mixerblanding under lav hastighed af 216
dele Epsom-salte, 25 dele citronsyre, 1,264 dele Linde hy-
25 dratiseret zeolit 4A (20% krystalvand), 1,634 dele natrium=
bicarbonat, 821 dele calcineret soda, 25 dele citronsyre og
1,264 yderligere dele af nævnte zeolit, hvorefter mixer-
hastigheden forøges til en mellemhastighed, og der iblandes
814 dele af en 47,5% vandig opløsning af natriumsilikat
30 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2,4), hvorefter hastigheden ændres
til høj hastighed og efter yderligere 20 sek. forløb yder-
ligere 814 dele af silikatopløsningen iblandes. Blanding af
hele portionen fortsætter derpå i mindst én time (og i nogle
tilfælde i hele 4 timer), i hvilket tidsrum der går ca.
35 500 dele vand tabt. I blandingstiden er mixeropslæmningen

hele tiden bevægelig, og den hverken gelerer eller falder sammen.

Ca. 5 min. efter tilstedeværelsen af alle mixerblandingskomponenter ledes blandingen fra mixeren til en pumpe, som ved tryk på ca. 21 kg/cm^2 pumper den ind i toppen af et modstrøms-sprøjtetårn, hvori begyndelsestemperaturen er ca. 430°C , og sluttemperaturen er ca. 105°C . De resulterende i alt væsentligt uorganiske grundperler har en densitet på $0,7 \text{ g/ml}$, en begyndelsesadhæsion på ca. 40%, et partikelstørrelsesområde i alt væsentligt mellem 10 og 100 mesh, US si-serie, og en finhedskarakter (gennem US sigte nr. 50) på ca. 15%. Produktets fugtighedsindhold er ca. 7%. Det viser sig, at grundperlene strømmer frit, er ikke-klæbrige, porøse, dog faste på overfladen og i stand til let at absorbere væsentlige mængder af flydende, ikke-ionisk detergent uden at blive uheldigt klæbrige. Der fremstilles detergentprodukter med dem ved at sprøjte et normalt voksaagtigt ikke-ionisk detergent enten Neodol 23-6,5 eller Neodol 45-11 i opvarmet, flydende tilstand på de omtumlede perleoverflader til fremstilling af et produkt indeholdende 20% eller 22% af det ikke-ioniske detergent (1 eller 2% proteolytisk enzym, f.eks. "Maxatase" ^R og 0,2 eller 0,3% parfume kan også tilføjes til de omtumlede perler). De resulterende detergentprodukter er fremragende kraftigt virkende vaskemidler, specielt velegnet til tøjvask i automatiske vaskemaskiner. Foruden deres ønskelige vaskeegenskaber er de fysisk og æstetisk fordelagtige, på grund af det ikke støver og strømmer usædvanligt let, hvilket muliggør emballering heraf i glas- og plastflasker med snæver hals, idet de let udhældes heraf.

Selvom mixerblanding normalt fremstilles hurtigt og kan udtømmes fra mixeren lige så hurtigt, idet de undertiden fremstilles i løbet af kun 5 min. og udpumpes af mixeren på kun 5 eller 10 min., er det vigtigt, at de foreliggende blandinger kan tåle at blive mindst 1 time i mixeren uden at gelere eller størkne på grund af, at der undertiden i

praksis forekommer driftstof af denne længde under produktionen. Den beskrevne mixerblanding har vist sig at være i stand til at blive 4 timer eller ofte længere i mixeren uden at gelere eller størkne.

- 5 Ved ændringer af det foreliggende forsøg hæves temperaturen til 52°C, og den ønskede mixerblanding kan fremstilles, og grundperlerne kan sprøjtetørres derfra uden problemer. Ved andre variationer af forsøget kan mængderne af de forskellige komponenter ændres plus eller minus 10%, plus eller
- 10 minus 20 og plus eller minus 30%, idet det holdes inden for de tidligere anførte intervaller, og der kan opnås bearbejdelige mixerblandinger, som ikke gelerer og ikke størkner i perioder på mindst 1 time. Når enten citronsyren eller magnesiumsulfatet udelades af blandingen, eller
- 15 når sådant tilsættes efter silikatet (sædvanligvis ca. 5 min. efter), opstår der ofte en uheldig geldannelse. Det bemærkes også, at nærværelsen af zeolitten er tilbøjelig til at fremme geldannelse, således at anvendelsen af kombinationen af magnesiumsulfat og citronsyremateriale er særlig
- 20 vigtig i forbindelse med de beskrevne mixerblandingssammensætninger.

- I stedet for at anvende Epsom-salte og citronsyre kan der anvendes ækvivalente forbindelse, som også resulterer i den samme type af anti-gelerende virkning. Der kan således anvendes magnesiumcitrat, vandfrit magnesiumsulfat, natriumcitrat og forskellige kombinationer deraf. Der kan ligeledes anvendes andre zeolitter, såsom zeolitter X og Y, og zeolitter kan have varierende hydratationsgrad. Andre
- 25 rækkefølger for tilsætningen af de forskellige komponenter i mixerblandingen kan anvendes, men det vil sædvanligvis være hensigtsmæssigt, at der indgår i det mindste noget af kilden for magnesiumion og kilden for citronsyreion i det vandige medium så tidligt under fremstillingsprocessen som muligt.
- 30

Når citronsyrematerialet og magnesiumsaltet tilsættes som beskrevet oven for, kan mixerblandingsens tørstofindhold overstige 55% og kan ofte være 65 eller 70%, uden at der sker uønsket geldannelse inden for en time efter endt fremstilling af mixerblandingen (og ofte efter fire timer eller mere). Når imidlertid enten citronsyrematerialet eller magnesiumsaltet eller begge dele udelades af blandingen, optræder der for tidlig geldannelsefortykkelse og udfældning, speciel ved forhøjet temperaturer i intervallet fra 20 til 70°C og ved højere tørstofindhold. Ved beregning af tørstofindhold betragtes zeolitets hydratvand som en del af zeolit-tørstoffet og ikke som en del af mixerblandingsens vandindhold. Dette skyldes, at hydratvandet optræder som et fast stof og ikke frigives i det vandige medium, idet det er "uopløseligt" deri under æltningen. Til mixerblandinger af lavere tørstofindhold, 50-60%, er citronsyreindholdet blevet reduceret til 0,25% i det første udførelseseksempel som er givet ovenfor, idet magnesiumsulfatindholdet bliver på 1%, og den resulterende blanding er stadig i tilfredsstillende grad ikke-gelerende. Anvendelsen af den større mængde er dog stadig ønskelig til blandinger af højere tørstofindhold, og som en sikkerhedsforanstaltning.

Eksempel 2

I et sammenligningseksempel følges sammensætningen og fremgangsmåden der er beskrevet for den første formel i eksempel 1, bortset fra at mixerblandingsens tørstofindhold herunder zeolittenshydratvand er 59,6%, citronsyreindholdet er 0,25% og mængderne af natriumbicarbonat og natriumcarbonat er ændret. I et sådant forsøg, benævnt 2A, holdes natriumbicarbonatindholdet på 16,3% af mixerblandingen (som er grundlaget) og natriumcarbonatindholdet er 7,6%. I forsøg 2B ændres sådanne mængder til henholdsvis 13,1% og 10,7% og i forsøg 2C er det yderligere modificeret til henholdsvis 10,0% og 13,8%. Forholdene af natriumcarbonat i mixerblandingerne er således henholdsvis 2,1, 1,2 og 0,7 i stedet for 2,0, som i eksempel 1. Det bemærkes,

at mixerblandingen fra forsøg 2B har en højere begyndelsesviskositet end mixerblandingen fra forsøg 2A, men den kan stadig bearbejdes og gelerer ikke ved opbevaring i en periode på fire timer. Blandingen fra forsøg 2C størkner imidlertid under silikattilsætning, hvilket viser betydningen af at holde forholdet af natriumbicarbonat til natriumcarbonat i de foreliggende materialer inden for de heri beskrevne intervaller.

Eksempel 3

De følgende sammensætninger fremstilles i overensstemmelse med den almene metode, som er beskrevet i det første udførelseseksempel i eksempel 1, idet temperaturene holdes inden for intervallet 43-46°C. Tallene i tabellen er vægtdele bortset fra tørstofprocenterne, som er vægtprocent.

Komponent	3A	3B	3C	3D	3F	3G
Ledningsvand	38,9	37,6	35,1	32,7	33,7	33,0
Citronsyre	-	0,25	0,25	0,25	0,25	-
MgSO ₄ , vandfrit	-	1,0	1,0	1,0	-	1,0
Zeolit 4A (20% hydratiseret)	22,9	22,9	23,8	24,8	24,8	24,8
Natriumbicarbonat	15,6	15,6	16,3	16,9	16,9	16,9
Kalcineret soda	7,9	7,9	8,2	8,5	8,5	8,5
Natriumsilikat (47,5% tørstof; Na ₂ O:SiO ₂ = 1:2,4)	14,7	14,7	15,4	15,9	15,9	15,9
% tørstof (herunder hydratvand i zeolit)	53,4	54,7	56,8	59,0	58,0	58,7

Blandingen fra forsøg 3A størkner i mixeren under silikattilsætning. Blandingerne fra forsøg 3B, 3C og 3D er tilfredsstillende og gelerer ikke under silikattilsætninger. Sådanne blandingers begyndelsesviskositeter er omtrent ens til trods for forøgelsen i tørstofindhold fra 3B til 3D, men sådanne viskositeter for blandingen fra forsøg 3D er måleligt større end for blandingerne fra forsøg 3B og 3C. Når

magnesiumsulfat udelades fra sammensætningen, størkner blandingen fra forsøg 3F under silikattilsætning. Mixerblandingen fra forsøg 3G størkner ikke under silikattilsætning, men størkner 30 min. derefter. Produkterne fra forsøgene 3A, 3F og 3G er således ikke tilfredsstillende.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til at hæmme eller hindre gelering af en blandbar og pumpelig mixeropslæmning til anvendelse ved fremstilling af partikelformede rensemidler, der indeholder ikke-ionisk tensid, hvilken opslæmning indeholder fra 40 til 70% tørstof og 60 til 30% vand, af hvilket tørstofindhold, baseret på 100% tørstof, 20-45% er natriumbicarbonat, 10-30% er natriumcarbonat, 5-25% er natriumsilikat af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,4-1:3, og 10-65% er zeolit, idet forholdet natriumbicarbonat:natriumcarbonat er i intervallet fra 1:1 til 4:1, forholdet natriumcarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:2,5 til 5:1, forholdet natriumbicarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:1 til 8:1, og forholdet zeolit:silikat er i intervallet fra 1:2 til 10:1, som omfatter fremstilling af en mixeropslæmning af den beskrevne sammensætning indeholdende, baseret på opslæmningen, fra 0,1 til 2% af et citronsyre materiale valgt blandt citronsyre, vandopløseligt citrat og blandinger deraf, k e n d e t e g n e t ved, at opslæmningen tilsættes fra 0,1 til 1,4% magnesiumsulfat, idet den samlede mængde af sådant citronsyre materiale og magnesiumsulfat i kombination er geleringshæmmende og udgør mindst 0,4% af opslæmningen, og blanding af et sådant materiale i en mixer under fremstillingen deraf.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mixeropslæmningen indeholder fra 50 til 65% tørstof og 50 til 35% vand, af hvilket tørstofindhold 25-40% er natriumbicarbonat, 13-25% er natriumcarbonat, 5-25% er natrium-

silikat af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,6 til 1:2,6 og 35-65% er hydratiseret, vandblødgørende zeolit, idet forholdet natriumbicarbonat:natriumcarbonat er i intervallet fra 1,5:1 til 3:1, forholdet natriumcarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:2 til 2:1, forholdet natriumbicarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 2:1 til 5:1, og forholdet hydratiseret, vandblødgørende zeolit:natriumsilikat er i intervallet fra 2:1 til 7:1, og hvori procentdelene af geleringshindrende citronsyremateriale og magnesiumsulfat er henholdsvis i intervallet fra 0,1 til 0,8 og 0,1 til 1,2.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendet ved, at mixeropslæmningen har en temperatur i intervallet fra 20-70°C ved atmosfærisk tryk, og citronsyrematerialet og magnesiumsulfatet inkorporeres i opslæmningen før til sætning dertil i det mindste noget af natriumsilikatet.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendet ved, at mixeropslæmningen indeholder fra 55-65% tørstof og 45-35% vand, af hvilket tørstofindhold 25-35% er natriumbicarbonat, 13-20% er natriumcarbonat, 8-15% er natriumsilikat af $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold fra 1:2 til 1:2,4, og 35-50% er hydratiseret, vandblødgørende zeolit, forholdet natriumbicarbonat:natriumcarbonat er i intervallet fra 1,5:1 til 2,5:1, forholdet natriumcarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 1:1 til 2:1, forholdet natriumbicarbonat:natriumsilikat er i intervallet fra 2:1 til 4:1, og forholdet af hydratiseret vandblødgørende zeolit:natriumsilikat er i intervallet fra 3:1 til 5:1, og hvori procentdelene er geleringshindrende citronsyremateriale og magnesiumsulfat er henholdsvis i intervallerne fra 0,2 til 0,6 og 0,4 til 1,1.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendet ved, at blandingen sker ved en temperatur i intervallet fra 20 til 70°C, citronsyrematerialet og magnesiumsulfatet inkorporeres i opslæmningen før natriumsilikatet, og blandingen gennemføres i mindst en time efter endt fremstilling af mixeropslæmningen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at mixeropslæmningstemperaturen er fra 25 til 40°C, blandingen gennemføres mindst i 2 timer efter endt fremstilling af mixeropslæmningen, og i det mindste en del af mixerblandingens pumpes ud af mixeren til et sprøjtetørringstårn og sprøjtetørres deri efter nævnte blanding.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 6, k e n d e t e g n e t ved, at citronsyren er det geleringshindrende citronsyremateriale i mixeropslæmningen.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 6, k e n d e t e g n e t ved, at magnesiumsulfatet sættes til opslæmningen som epsomsalte.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fra 0,1 til 10% af mixeropslæmningen er et eller flere hjælpestoffer og/eller et eller flere fortyndingsmidler.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kombinationen af citronsyremateriale og magnesiumsulfat erstattes med fra 0,3 til 3% magnesiumcitrat eller surt magnesiumcitrat, baseret på opslæmningen.