



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 11 D 3/10

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

619 488

⑳ Gesuchsnummer:	11504/75	㉚ Inhaber:	Unilever N.V., Rotterdam (NL)
㉑ Anmeldungsdatum:	05.09.1975		
㉓ Priorität(en):	06.09.1974 GB 39030/74	㉛ Erfinder:	Robert William Anderson, Mold/Ciwyd/Wales (GB) Terence Frederick Child, New Ferry/Wirral/Merseyside (GB) Michael Curtis, Heswall/Wirral/Merseyside (GB)
㉔ Patent erteilt:	30.09.1980		
㉞ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1980	㉜ Vertreter:	Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels und nach dem Verfahren hergestelltes Produkt.**

⑤⑦ Das neue Waschmittel enthält eine waschaktive Verbindung, einen Alkalimetallcarbonatgerüststoff sowie fein zerteiltes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 5 m²/g.

Zur Herstellung des neuen Waschmittels vermengt man ein die waschaktive Verbindung enthaltendes Pulver mit Körnchen, die ein Bindemittel und das fein zerteilte Calciumcarbonat enthalten. Das Alkalimetallcarbonat kann in beiden Komponenten vorliegen.

Die im neuen Waschmittel enthaltenen Körnchen weisen vorzugsweise 25 bis 99,5 Gew.-% Calciumcarbonat und 0,5 bis 75 Gew.-% eines Bindemittels auf.

Das nach dem genannten Verfahren hergestellte Reinigungsmittel weist die bekannten Nachteile, die durch das übliche Mischen von grobkörnigen Komponenten mit sehr feinen Komponenten in Waschmitteln entstehen, nicht auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels, das eine waschaktive Verbindung, einen Alkalimetallcarbonatgerüststoff und fein zerteiltes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens $5 \text{ m}^2/\text{g}$ enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man ein die waschaktive Verbindung enthaltendes Pulver mit Körnchen, die das fein zerteilte Calciumcarbonat und ein Bindemittel enthalten, vermischt, wobei das Alkalimetallcarbonat gar nicht, teilweise oder ganz im Pulver oder gar nicht, teilweise oder ganz in den Körnchen vorliegt.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumcarbonat Calcit mit einer spezifischen Oberfläche von wenigstens $20 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von 30 bis $100 \text{ m}^2/\text{g}$, ist.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Körnchen 25 bis 99,5 Gew.-% Calciumcarbonat, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% Calciumcarbonat, enthalten.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Körnchen 2 bis 40 Gew.-% Bindemittel enthalten.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil des Bindemittels Alkalimetallcarbonat oder eine anionische, waschaktive Verbindung ist.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der anionischen, waschaktiven Verbindung, die vorzugsweise ein Alkalimetallalkylsulfat ist, 0,5 bis 25 Gew.-% der Körnchen ausmacht.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil des Bindemittels Natriumsilikat, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% der Körnchen, ist.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sprühgetrocknete Körnchen verwendet werden.

9. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Körnchen eine Schüttdichte von $0,16$ bis $0,96 \text{ g/ccm}$, vorzugsweise von $0,24$ bis $0,48 \text{ g/ccm}$ besitzen.

10. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Körnchen eine mittlere Teilchengrösse von $0,1$ bis $2,5 \text{ mm}$ besitzen.

11. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus vorher nicht getrocknetem Calciumcarbonat hergestellte Körnchen verwendet werden.

12. Körnchen zur Durchführung des Verfahrens gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 25 bis 99,5 Gew.-% Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens $5 \text{ m}^2/\text{g}$ und 0,5 bis 75 Gew.-% eines Bindemittels enthalten sowie eine Schüttdichte von $0,16$ bis $0,96 \text{ g/cm}^3$ aufweisen.

13. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis zu 60 Gew.-% Calciumcarbonat und, als Teil des Bindemittels, nicht mehr als 5 Gew.-% einer waschaktiven Verbindung oder nicht mehr als 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats enthalten.

14. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das darin enthaltene Calciumcarbonat Calcit ist.

15. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumcarbonat eine spezifische Oberfläche von wenigstens $20 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von 30 bis $100 \text{ m}^2/\text{g}$, aufweist.

16. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Bindemittels ein Alkalimetallcarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat, ist.

17. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-% Bindemittel enthalten.

18. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Bindemittels eine anionische, waschaktive Verbindung, vorzugsweise in einer Menge

von 0,5 bis 25 Gew.-% der Körnchen, ist.

19. Körnchen gemäss Patentanspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die anionische, waschaktive Verbindung ein Alkalimetallalkylsulfat ist.

20. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil des Bindemittels Natriumsilikat, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% der Körnchen, ist.

21. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte von $0,24$ bis $0,48 \text{ g/cm}^3$ aufweisen.

22. Körnchen gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine mittlere Teilchengrösse von $0,1$ bis $2,5 \text{ mm}$ besitzen.

23. Nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 hergestelltes Waschmittel.

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmittelzusammensetzungen und insbesondere zur Herstellung von teilchenförmigen Reinigungsmittelzusammensetzungen, die zum Waschen von Textilien vorgesehen sind, sowie nach dem Verfahren hergestellte Produkte.

Reinigungsmittelzusammensetzungen zum Waschen von Textilien enthalten im allgemeinen als Hauptbestandteil/e eine oder mehrere reinigungsmittelaktive Verbindungen und einen sogenannten Builder oder Gerüststoff für das Reinigungsvermögen. Konventionelle Builder bzw. Gerüststoffe für das Reinigungsvermögen sind üblicherweise anorganische Materialien, insbesondere die kondensierten Phosphate, z. B. Natriumtripolyphosphat. Es wurde jedoch bereits darauf hingewiesen, dass die Verwendung von solchen Phosphatbuildern oder Phosphatgerüststoffen für das Reinigungsvermögen zu Eutrophierungsproblemen führen kann. Alternative Builder bzw. Gerüstsubstanzen für das Reinigungsvermögen, die vorgeschlagen wurden, z. B. Natriumnitrilotriacetat (NTA) und synthetische, polymere Polyelektrolytmaterialien sind kostspieliger oder weniger leistungsfähig als die Phosphatbuilder bzw. -gerüstsubstanzen für das Reinigungsvermögen oder sie sind in anderer Weise aus dem einen oder anderen Grund nicht zufriedenstellend.

Es ist bereits bekannt, dass Natriumcarbonat als Builder bzw. Gerüstsubstanz für das Reinigungsvermögen durch Entfernung des Calciums aus hartem Wasser in Form von gefällttem Calciumcarbonat wirken kann. Solches Calciumcarbonat besitzt jedoch die Neigung, sich auf den Oberflächen von Waschmaschinen und auf gewaschenen Textilien anzusammeln, und dies kann zu einer Rauigkeit bzw. Hartwerden der Textilien führen.

In der deutschen Patentanmeldung P 2 342 461 sind Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die auf einem Alkalimetallcarbonatbuilder bzw. einer Alkalimetallcarbonatgerüstsubstanz für das Reinigungsvermögen zusammen mit fein zerteiltem Calciumcarbonat zusätzlich zu einer reinigungsmittelaktiven Verbindung oder zu reinigungsmittelaktiven Verbindungen basieren. Diese Zusammensetzungen besitzen die Neigung, weniger anorganische Ablagerungen auf gewaschenen Textilien auszubilden und damit die Härte bzw. Rauigkeit der Textilien, die normalerweise ein Nachteil von Alkalimetallcarbonatbuildern bzw. -gerüstsubstanzen für das Reinigungsvermögen ist, zu verringern. Dies ist augenscheinlich so, weil das gefällte Calciumcarbonat auf dem zugesetzten Calciumcarbonat statt auf den Textilien oder auf den Oberflächen von Waschmaschinen abgelagert wird.

Weiterhin wird durch die Verstärkung der Entfernung der Calciumhärte im Waschwasser aus der Lösung auf diesem

Wege das Reinigungsvermögen der Zusammensetzung verbessert im Vergleich zu solchen Zusammensetzungen, in welchen anorganische Ablagerungen auf den Textilien durch Inhibierung des Ausfällungsprozesses, entweder durch Zugabe von Antiablagerungsmitteln oder durch Einwirkung von Ausfällungsinhibitoren, wie sie als in Waschlaugen vorliegend gefunden wurden, verringert wird. Das zugesetzte Calciumcarbonat scheint ebenfalls als Fänger für die Calciumcarbonatausfällungsinhibitoren zu wirken. Diese Wirkung erleichtert den Keimbildungsprozess und fördert weiterhin die Entfernung der Calciumhärte aus der Waschlauge.

Solche Reinigungsmittelzusammensetzungen, welche auf Alkalimetallcarbonatbuildern bzw. -gerüstsubstanzen für das Reinigungsvermögen und auf fein zerteiltem Calciumcarbonat basieren, können durch einfaches Zusammenmischen der Bestandteile hergestellt werden. Dies kann jedoch Probleme einer Trennung der Bestandteile voneinander als Folge der unterschiedlichen Teilchengrößen und -dichten neben Staubproblemen bei den Mischvorgängen ergeben. Ein Sprühtrocknen kann ebenfalls angewandt werden, wie dies die übliche Praxis zur Herstellung der meisten konventionellen Waschpulver für Textilien ist, jedoch kann dies Probleme wegen der Wechselwirkung zwischen bestimmten Bestandteilen, insbesondere mit dem fein zerteilten Calciumcarbonat, dessen Wirksamkeit durch andere in der Zusammensetzung vorhandene Bestandteile in starkem Masse verringert werden kann, ergeben.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile dieser vorbekannten Reinigungsmittelzusammensetzungen zu vermeiden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels, das eine waschaktive Verbindung, einen Alkalimetallcarbonatgerüststoff und fein zerteiltes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens $5 \text{ m}^2/\text{g}$ enthält, ist im Patentanspruch 1 definiert.

Bei geeigneter Auswahl der physikalischen Eigenschaften des Grundpulvers und der Granulen weisen die erhaltenen Zusammensetzungen nicht mehr die oben beschriebenen Nachteile von einfach trockengemischten Produkten auf, und eine gewisse Verminderung bei der Verdampfungsbelastung kann erreicht werden, indem das voluminöse Calciumcarbonat in die Aufschlammung für das konventionelle Sprühtrocknen nicht eingegeben wird. Darüber hinaus werden die Lagereigenschaften der erhaltenen Reinigungsmittelzusammensetzung durch Anwendung des beschriebenen Verfahrens verbessert. Am wichtigsten ist jedoch, dass die volle Aktivität des Calciumcarbonates durch Auswahl der optimalen Granulierungsbedingungen und der Verwendung von bevorzugten Zusatzstoffen bei dem Granulierungsprozess gemäss der Erfindung beibehalten werden kann.

Die Reinigungsmittelzusammensetzungen können unter Verwendung beliebiger Granulen von Calciumcarbonat, die für eine Verwendung in Reinigungsmitteln geeignet sind, nämlich die die geeigneten Teilchengrößen und die geeigneten Schüttdichten aufweisen, hergestellt werden. Die Granulen müssen ebenfalls leicht in Wasser dispergierbar sein, dies wird durch Verwendung eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Bindemittels für die Calciumcarbonatgranulen erreicht. Die Granulierung von Calciumcarbonat wurde bislang für andere Anwendungszwecke als in Reinigungsmittelzusammensetzungen vorgeschlagen, z. B. für landwirtschaftliche Zwecke oder als Pigment auf dem Keramik-, Farben- oder Kautschukgebiet. Jedoch waren Granulen für solche Zwecke in Wasser schlecht dispergierbar und von nicht geeigneter Grösse oder Dichte oder aus sonstigen Gründen für Anwendungen in Reinigungsmitteln ungeeignet.

Das zur Herstellung der Granulen verwendete Calciumcarbonat sollte fein zerteilt sein und eine spezifische Oberfläche von wenigstens etwa $5 \text{ m}^2/\text{g}$ und im allgemeinen von wenigstens etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ und vorzugsweise von wenigstens etwa

$20 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen. Das besonders bevorzugte Calciumcarbonat besitzt eine spezifische Oberfläche von etwa 30 bis $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere von etwa 50 bis etwa $85 \text{ m}^2/\text{g}$. Calciumcarbonate mit spezifischen Oberflächen oberhalb von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ können verwendet werden, bis zu etwa $150 \text{ m}^2/\text{g}$, falls solche Materialien in wirtschaftlicher Weise erhältlich sind, jedoch erscheint es unwahrscheinlich, dass irgendwelche höhere Oberflächen im Handel erhältlich sein werden, und dies kann auch aus anderen Gründen in jedem Falle unerwünscht sein, z. B. können besonders kleine Teilchen, d. h. mit sehr hohen spezifischen Oberflächen, die Neigung besitzen, sich während des Waschvorganges aufzulösen, und es können Staubprobleme bei der Herstellung solcher Granulen auftreten.

Die Oberflächen des Calciumcarbonates werden nach der Standardmethode von Brunauer, Emmet und Teller, der sogenannten BET-Methode, bestimmt, z. B. unter Verwendung eines AREA-Meters (von Fa. Ströhlein & Co.), das entsprechend der Gebrauchsanweisung betrieben wird. Die Arbeitsweise zur Entgasung der zu untersuchenden Proben wird üblicherweise dem Bedienungspersonal überlassen, es wurde jedoch gefunden, dass ein Entgasungsarbeitsgang, bei welchem die Proben für 2 Stunden auf 175°C unter einem Strom von trockenem Stickstoff erhitzt werden, wiederholbare Ergebnisse ergeben kann. Etwas höhere, scheinbare Oberflächen können manchmal durch Entgasen bei niedrigeren Temperaturen unter Vakuum erhalten werden, jedoch ist diese Arbeitsweise zeitraubender und weniger bequem.

Als eine Anzeige für die allgemeine Beziehung zwischen Teilchengrösse und Oberfläche wurde gefunden, dass Calcit mit einer Oberfläche von etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ eine Durchschnittsgrösse der Primärkristalle (Durchmesser) von etwa 250 Angstrom (Å) besitzt, während bei Verringerung der Primärkristallgrösse auf etwa 150 Å die Oberfläche auf etwa $80 \text{ m}^2/\text{g}$ zunimmt. In der Praxis findet im allgemeinen eine gewisse Aggregation der Primärkristalle unter Bildung von grösseren Teilchen unabhängig von dem Granulierungsprozess statt. Es ist jedoch erwünscht, dass die Grösse der aggregierten Teilchen des Calciumcarbonates ziemlich gleichförmig ist, und insbesondere sollten keine nennenswerten Mengen von grösseren Teilchen, z. B. oberhalb von etwa 15μ , vorliegen, die nach der Dispersion der Granulen leicht in den zu waschenden Textilien eingefangen werden könnten oder möglicherweise auch Scheuerschäden an Waschmaschinenteilen hervorrufen könnten.

Jede beliebige Kristallform von Calciumcarbonat kann verwendet werden, jedoch ist Calcit bevorzugt, da Aragonit und Vaterit anscheinend schwieriger mit hohen Oberflächen herzustellen sind, und es scheint, dass Calcit etwas weniger als Aragonit oder Vaterit bei den üblichsten Waschttemperaturen löslich ist. Wenn jedoch irgendein Aragonit oder Vaterit verwendet wird, erfolgt dies im allgemeinen in Mischung mit Calcit. Geeignete Formen von Calciumcarbonat, insbesondere von Calcit, sind im Handel erhältlich. Das Calciumcarbonat liegt vorzugsweise in praktisch reiner Form vor, jedoch ist dies nicht wesentlich, und das verwendete Calciumcarbonat kann kleinere Mengen von anderen Kationen zusammen mit oder ohne andere Anionen oder Wassermoleküle enthalten.

Fein zerteiltes Calciumcarbonat kann in geeigneter Weise durch Ausfällungsprozesse hergestellt werden, z. B. durch Einleiten von Kohlendioxid in eine Suspension von Calciumhydroxid. In diesem Fall kann es vorteilhaft sein, die erhaltene, wässrige Aufschlammung von Calciumcarbonat bei der Herstellung der Granulen zu verwenden, da ein Trocknen des Calciumcarbonates die Aggregation der Calciumcarbonatteilchen, wodurch deren Leistungsfähigkeit vermindert wird, erhöhen könnte. Andere chemische Ausfällungsreaktionen können zur Herstellung des Calciumcarbonates verwendet werden, insbesondere die Reaktion zwischen beliebigen, ausreichend lösli-

chen Calciumsalzen und Carbonatsalzen, z. B. durch Reaktion zwischen Calciumsulfat oder Calciumhydroxid und Natriumcarbonat, jedoch bilden diese Reaktionen wässrige Aufschlämungen, welche noch nicht erwünschte, aufgelöste Salze enthalten, d. h. Natriumsulfat oder Natriumhydroxid in den genannten Beispielen. Dies bedeutet, dass das Calciumcarbonat von der Aufschlämmung vor der Verwendung abfiltriert werden müsste, falls die aufgelösten Salze nicht in den Granulen und nachfolgend auch in den Reinigungsmittelzusammensetzungen zugelassen werden können.

Es sei darauf hingewiesen, dass das Calciumcarbonat auf einem Substrat absorbiert sein kann, z. B. wenn es durch Ausfällung hergestellt wird, und in einem solchen Falle kann es nicht möglich sein, die Oberfläche des Calciumcarbonates alleine genau zu bestimmen. Die wirksame Oberfläche kann dann durch Überprüfen der Leistungsfähigkeit des Calciumcarbonates und Inbeziehungsetzen hiervon zu der Leistungsfähigkeit von Calciumcarbonaten von bekannten Oberflächen berechnet werden. Alternativ ist es möglich, elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Durchschnittsteilchengrösse anzuwenden, woraus ein Anzeichen für die Oberfläche erhalten werden kann, jedoch sollte dies überprüft werden, indem die Leistungsfähigkeit des verwendeten Calciumcarbonates bestimmt wird.

Fein zerteiltes Calciumcarbonat kann auch durch Mahlen von Mineralien wie Kalkstein oder Kalk hergestellt werden, dies ist jedoch nicht in einfacher Weise möglich, da eine ausreichend hohe Oberfläche schwierig zu erhalten ist.

Das Granulieren des Calciumcarbonates kann nach einem beliebigen Granulierungsprozess durchgeführt werden, in welchen die Teilchen des fein zerteilten Calciumcarbonates aneinander gebunden werden. Gegebenenfalls können Wasser oder ein organisches Lösungsmittel während der Granulierung vorhanden sein, wobei ein gewisser Teil oder das gesamte Wasser oder Lösungsmittel anschliessend verdampft wird, gegebenenfalls z. B. durch Anwendung von Hitze. Beim Ausgehen von gepulvertem Calciumcarbonat sind die bequemsten Methoden zur Granulierung solche, in denen eine Lösung oder Dispersion des Bindemittels mit dem Calciumcarbonat vermischt oder hierauf aufgesprüht wird, z. B. in einem Planetenmischer, einer geeigneten Pfanne, einer Trommel oder in einem fluidisierten Bett (Wirbelbett), bis Granulen der gewünschten Grösse gebildet sind. Alternativ können das Calciumcarbonat und das Bindemittel zu Granulen in einem Extrusionsverfahren unter Bildung von sogenannten Nudeln oder Bändern geformt werden. Bei einem anderen Granulierungsverfahren werden das Calciumcarbonat und das Bindemittel zusammen in eine Gasströmung unter Bildung von granulatförmigen Tröpfchen eingesprüht, mit oder ohne Verdampfung des Wassers oder eines Lösungsmittels, wobei dieses Verfahren besonders geeignet ist, wenn das Calciumcarbonat in Form einer wässrigen Dispersion angeliefert wird. Weiterhin ist es möglich, die Granulen durch Überschichten eines Reinigungsmittelgrundpulvers mit einer Calciumcarbonatdispersion und dann Trocknen der Granulen herzustellen, statt die Granulen getrennt für ein anschliessendes Zumischen mit dem Reinigungsmittelgrundpulver herzustellen.

In jedem der Granulierungsverfahren kann Wärme, falls gewünscht, zugeführt werden, natürlich unter der Voraussetzung, dass die Temperaturen nicht zu hoch sind, dass das Calciumcarbonat oder irgendein vorhandenes Bindemittel zersetzt werden oder dass die Granulen übermässig hart oder spröde gemacht oder in sonstiger Weise zur Verwendung in Reinigungsmittelzusammensetzungen ungeeignet werden. Eine solche Wärme kann extern oder durch chemische Reaktion zugeführt werden, z. B. durch die Hydrationswärme von einigen Bindemitteln wie Natriumcarbonat, die aus der Calciumcarbonataufschlämmung Wasser aufnehmen können.

Die Menge des Calciumcarbonates in den Granulen kann in

starkem Masse variieren, nämlich von einem minimalen Wert von etwa 25% bis zu einem maximalen Wert von etwa 99,5% Calciumcarbonat, falls nur eine geringe Menge von nur etwa 0,5% Bindemittel angewandt wird. Geringere Mengen von Calciumcarbonat sind geeignet, wenn das Bindemittel ebenfalls ein Reinigungsmittelbestandteil ist, oder wenn die Granulen Reinigungsmittelbestandteile zusätzlich zu dem Calciumcarbonat und einem Bindemittel enthalten. Der optimale Wert hängt von zahlreichen Faktoren ab, einschliesslich des Calciumcarbonatstyps und der Mengen von Calciumcarbonat und anderen Bestandteilen, welche in der fertigen Reinigungsmittelzusammensetzung vorliegen sollen, und von der Form, in welcher das Calciumcarbonat zugeführt und das Verfahren zur Herstellung der Granulen durchgeführt wird. Gemäss der Erfindung können Granulen mit mehr als 60 Gew.-% Calciumcarbonat hergestellt werden, z. B. mit von etwa 75 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf die Granulen. Jedoch wird das Problem der Zerreibbarkeit der Granulen bei höheren Calciumcarbonatwerten schwieriger zu lösen.

Das Bindemittel kann ein beliebiges, in Wasser lösliches oder dispergierbares Material oder Gemisch von Materialien sein, welches zum Binden der Calciumcarbonateilchen aneinander in den Granulen in der Lage ist, welches jedoch beim Dispergieren der Granulen in Wasser das Zerfallen der Teilchen erleichtert, so dass sich das Calciumcarbonat in dem Wasser dispergieren kann und in wirksamer Weise seine Wirkung entwickeln kann. Selbstverständlich ist es erforderlich, dass das Bindemittel nicht irgendeinen anderen schädlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Reinigungsmittelzusammensetzungen, in welcher die Granulen verwendet werden, besitzt, z. B. sollte es nicht hoch toxisch, stark gefärbt oder in anderer Weise ungeeignet sein und das Bindemittel sollte auch nicht die Ausfällung des Calciumcarbonates bei der Reaktion zwischen dem Alkalimetallcarbonatbuildern bzw. -gerüststoffe für das Reinigungsvermögen und den Calciumionen aus dem harten Wasser hemmen. Vorzugsweise besitzt das Bindemittel ebenfalls eine vorteilhafte Funktion in der Reinigungsmittelzusammensetzung nach dem Zerfall der Granulen und der Dispersion des Calciumcarbonates, z. B. kann es eine reinigungsmittelaktive Verbindung oder ein anderer, üblicher Zusatzstoff für Reinigungsmittel sein. Spezifische Beispiele von Bindemitteln sind anionische, reinigungsmittelaktive Verbindungen wie Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate und Sulfate von äthoxylierten Alkoholen, Fettalkoholäthoxylatacetate und Olefinsulfonate, Fettalkyläthanolamide, Natriumcarbonat, Natriumsilikate, Natriumtoluolsulfonat, Bentonit, Zuckerester, Natriumcarboxymethylcellulose, Natriumalginat, Gelatine, Polyvinylalkohol, Dextransulfate, Harnstoff und Dextrin.

Die verwendete Menge des Bindemittels kann in grossen Grenzen von etwa 0,5 bis etwa 75 Gew.-%, z. B. von etwa 2 bis etwa 40 Gew.-%, in den Granulen variieren, wobei grössere Bindemittelmengen verwendet werden, wenn es sich hierbei um brauchbare Reinigungsmittelbestandteile handelt. Mischungen von Bindemitteln können verwendet werden, und es können auch andere Materialien, welche keine Bindemittel sind, in die Granulen eingegeben werden, insbesondere geringe Mengen an Reinigungsmitteln, die wärmeempfindlich sind und daher nicht in nach dem normalen Sprühtrocknen hergestellte Grundreinigungsmittelpulver eingegeben werden können, z. B. Enzyme wie Proteasen und Amylasen sowie einige Mittel zur Verhinderung der Rückablagerung von Schmutz,

Obwohl die Bindemittel die Bildung der Granulen und anschliessend die Dispersion der Calciumcarbonateilchen in Wasser unterstützen können, sei darauf hingewiesen, dass sonst geeignete Bindemittel die Zerbrechlichkeit der Granulen erhöhen können. Dies gilt insbesondere für bestimmte, anionische Reinigungsmittelverbindungen, die als Bindemittel verwendet werden können. Falls solche Bindemittel verwendet werden,

müssen die Granulen vorsichtiger gehandhabt werden, insbesondere während des Mischens und des Transportierens der Granulen vor dem Abpacken. Andererseits können bestimmte Bindemittel wie Natriumsilikat zur Bildung von ausgezeichneten Granulen mit geringer Zerbrechlichkeit verwendet werden, jedoch weist die Dispergierbarkeit solcher Granulen in Wasser eine Neigung zur Abnahme auf. Daher ist es erforderlich, die Menge und den Typ des Bindemittels oder der Bindemittel auszuwählen, um die gewünschten Granuleneigenschaften unter Berücksichtigung der in der fertigen Reinigungsmittelzusammensetzung gewünschten Eigenschaften zu erreichen.

Weiterhin können die Granulen gegebenenfalls nicht substantive Farbstoffe oder Pigmente enthalten, um sie zu färben und damit den die Granulen enthaltenden Reinigungsmittelzusammensetzungen ein anziehendes, gesprenkeltes Aussehen zu erteilen. Im allgemeinen ist eine geringe Menge an Restwasser ebenfalls in den Granulen vorhanden, bis zu so hohen Werten wie etwa 40 Gew.-%, insbesondere falls sie aus einer Calciumcarbonataufschlammung oder -paste statt aus gepulvertem Calciumcarbonat hergestellt werden, wobei die Herstellung aus der Aufschlammung oder aus der Paste bevorzugt wird, da dies im allgemeinen wegen der Vermeidung der Stufe eines vollständigen Trocknens des Calciumcarbonates wirtschaftlicher ist. Die Verwendung von gefällttem Calciumcarbonat, das niemals getrocknet wurde, ist ebenfalls besonders vorteilhaft, da das Calciumcarbonat selbst leistungsfähiger in den fertigen Reinigungsmittelzusammensetzungen ist, augenscheinlich als Folge einer verminderten Aggregation der Calciumcarbonatteilchen.

Die Calciumcarbonatgranulen besitzen vorzugsweise eine regelmässige Form und Grösse, um das Aussehen der Reinigungsmittelzusammensetzungen, in denen sie verwendet werden, zu verbessern. Die Form hängt selbstverständlich von der Herstellungsmethode der Granulen ab, und sie ist im allgemeinen kugelförmig, falls einfache Granulationsarbeitsweisen angewandt werden, oder länglich, falls Extrusionsverfahren angewandt werden, obwohl extrudierte Granulen durch eine nachfolgende Behandlung gegebenenfalls abgerundet werden können, z. B. in einer als Marumariser bekannten Vorrichtung. Falls die Granulen durch Sprühtrocknungsprozesse hergestellt werden, besitzen die Granulen die Neigung, weniger regelmässige Form zu besitzen, und eine hohle oder löchrige Struktur als Folge des raschen Verdampfens von Wasser aufzuweisen. Die Durchschnittsteilchengrössen der Granulen sollten im allgemeinen innerhalb des Bereiches von etwa 0,1 bis etwa 2,5 mm, d. h. hinsichtlich ihrer maximalen Abmessungen, liegen, obwohl die Granulen auch grösser sein können, insbesondere Granulen mit länglicher Form, die eine Länge bis zu etwa 10 mm besitzen können.

Vorzugsweise besitzen die Calciumcarbonatgranulen eine Schüttdichte die etwa gleich derjenigen des Reinigungsmittelgrundpulvers ist, wobei der normale Bereich hierfür im allgemeinen von etwa 0,16 bis etwa 0,96 g/ccm und insbesondere von etwa 0,24 bis etwa 0,48 g/ccm für sprühgetrocknete Pulver beträgt. Bei höheren Schüttdichten, z. B. oberhalb von etwa 0,72 g/ccm können die Calciumgranulen jedoch dazu neigen, in Wasser weniger dispergierbar und damit für Verwendungen in Reinigungsmitteln weniger zufriedenstellend zu sein.

Die Menge an in den Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendeten Granulen hängt von der Menge des Calciumcarbonates in den Granulen und dem gewünschten Wert von Calciumcarbonat in den Zusammensetzungen ab. Letzterer sollte im allgemeinen wenigstens etwa 5 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens etwa 10 Gew.-% bis hinauf zu etwa 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von etwa 15 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf die Reinigungsmittelzusammensetzungen, betragen. Innerhalb des breiten Bereiches können die niedrigeren Werte von Calciumcarbonat unter bestimmten Anwendungsbedingungen und mit besonders leistungsfähigen Calciumcarbonaten zufrieden-

stellend sein. Mit weniger leistungsfähigen Calciumcarbonaten und insbesondere unter Anwendungsbedingungen bei niedriger Produktkonzentration, z. B. unter den für Nordamerika typischen Waschbedingungen, wird es jedoch bevorzugt, höhere Mengen an Calciumcarbonat innerhalb des bevorzugten, zuvor genannten Bereiches anzuwenden. Die spezifische Oberfläche des Calciumcarbonates beeinflusst seine Eigenschaften sehr ausgeprägt, wobei Materialien mit hoher Oberfläche leistungsfähiger sind, so dass geringere Mengen solcher Materialien für eine gute Wirkung verwendet werden können, verglichen mit Calciumcarbonaten mit niedriger, spezifischer Oberfläche.

So sollte die Menge an zu dem Grundpulver zur Herstellung der Reinigungsmittelzusammensetzungen zugesetzten Calciumcarbonatgranulen von etwa 5 Gew.-% bis zu einem praktischen Maximum von etwa 80 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als etwa 60 Gew.-% betragen, wobei dies durch die Notwendigkeit gegeben ist, ausreichend «Raum» in der Reinigungsmittelzusammensetzung für andere Bestandteile in dem Grundpulver übrig zu lassen. Es sei darauf hingewiesen, dass es erforderlich ist, höhere Werte, z. B. oberhalb von 75%, an Calciumcarbonat in den Granulen vorliegen zu haben, falls höhere Werte von Calciumcarbonat, z. B. oberhalb von etwa 35 Gew.-%, in den Reinigungsmittelzusammensetzungen gewünscht werden.

Das Calciumcarbonat kann zu den Granulen aus Pulverform, Pastenform oder Aufschlammungsform umgewandelt werden. Die letztgenannte Form wird im allgemeinen bevorzugt, da sie die Kosten des Trocknens des Calciumcarbonates nach seiner Herstellung durch Ausfällung vermeidet, und da die Eigenschaften des Calciumcarbonates dazu neigen, besser zu sein, falls es nicht vor dem Granulieren getrocknet wird, da ein Trocknen die Aggregation der Calciumcarbonatteilchen fördert.

Falls das Calciumcarbonat jedoch vor dem Granulieren getrocknet wird, ist es möglich, es – vorzugsweise vor dem Trocknen – mit einem Dispergierhilfsstoff zu behandeln, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen P 2 438 908 und P 2 439 058 beschrieben sind. Falls das Granulieren unter Verwendung einer Calciumcarbonataufschlammung durchgeführt wird, ist es weiterhin vorteilhaft, das Calciumcarbonat vor oder während des Granulierens mit einem Dispergierhilfsstoff zu behandeln. Vorteilhafterweise ist das verwendete Bindemittel selbst ein Dispergierhilfsstoff, oder es wird ein Gemisch von Bindemitteln mit einem Dispergierhilfsstoff verwendet.

Falls das Calciumcarbonat in Aufschlammungsform zur Herstellung der Granulen entsprechend der bevorzugten Ausführungsform eingesetzt wird, sollte es in einer Konzentration von nicht mehr als etwa 50 Gew.-% Calciumcarbonat in der Aufschlammung vorliegen, da höhere Konzentrationen als dieser Wert nicht einfach verarbeitbar sind. Die maximale, verarbeitbare Aufschlammungskonzentration hängt von dem verwendeten Calciumcarbonattyp und seiner spezifischen Oberfläche ab, und davon, ob irgendwelche Modifikationsmittel für die Viskosität vorliegen oder nicht; Calciumcarbonate mit höheren spezifischen Oberflächen sind üblicherweise nur bei niedrigeren Konzentrationen verarbeitbar, z. B. etwa 30 oder 40 Gew.-% für Calcite mit Oberflächen von etwa 70–80 m²/g.

Die Mengen und Typen des in den Reinigungsmittelzusammensetzungen zusammen mit den Calciumcarbonatgranulen verwendeten Alkalimetallcarbonates sind die gleichen, wie sie in der ersten der zuvor genannten Patentanmeldung beschrieben sind. Insbesondere ist das verwendete Alkalimetallcarbonat vorzugsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat oder ein Gemisch hiervon, und zwar aus Gründen der Kosten und der Leistungsfähigkeit. Das Carbonatsalz ist vorzugsweise vollständig neutralisiert, jedoch kann es sich auch nur um ein partiell neutralisiertes Salz handeln, z. B. kann ein Sesquicarbonat für einen teilweisen Ersatz des normalen Carbonatsalzes verwen-

det werden.

Die Menge des Alkalimetallcarbonates in der Reinigungsmittelzusammensetzung kann in starkem Masse variieren, jedoch sollte die Menge wenigstens etwa 10 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 20 bis 60 Gew.-% betragen, obwohl es auch möglich ist, eine Menge bis zu etwa 75% gegebenenfalls in speziellen Produkten anzuwenden. Die Menge des Alkalimetallcarbonates wird bezogen auf wasserfreies Salz bestimmt, obwohl die Salze hydratisiert sein können, entweder vor oder nach der Eingabe in die Reinigungsmittelzusammensetzungen.

Es sei darauf hingewiesen, dass innerhalb des bevorzugten Bereiches die höheren Werte an Alkalimetallcarbonat unter Anwendungsbedingungen bei niedrigen Produktkonzentrationen, wie sie übliche Praxis in Nordamerika ist, erforderlich sein können, und dass das Umgekehrte unter Anwendungsbedingungen bei höheren Produktkonzentrationen, wie sie in Europa angewandt werden, gilt. Es sei weiterhin darauf hingewiesen, dass es auch erforderlich sein kann, den Carbonatgehalt auf einen niedrigeren Wert innerhalb des genannten Bereiches zu begrenzen, so dass die Gefahr einer inneren Verletzung als Folge irgendeiner zufälligen Aufnahme, z. B. durch Kinder, vermindert wird.

Das Alkalimetallcarbonat kann in das Reinigungsmittelgrundpulver oder in die Calciumcarbonatgranulen eingegeben werden, wo es als Bindemittel entweder für sich alleine oder in Mischung mit anderen Bindemitteln wirken kann. Alternativ kann das Alkalimetallcarbonat sowohl in das Reinigungsmittelgrundpulver als auch in die Calciumcarbonatgranulen eingegeben werden. Letzteres ist insbesondere bevorzugt, falls das Alkalimetallcarbonat bei höheren Werten von etwa 25 bis 50 Gew.-% in der Zusammensetzung verwendet wird.

Weiterhin ist es wesentlich, in den Reinigungsmittelzusammensetzungen gemäss der Erfindung eine oder mehrere anionische, nicht-ionische, amphoterische oder zwitterionische, reinigungsmittelaktive Verbindungen oder Detergensverbindungen zu verwenden, wobei die Mengen und Arten hiervon die gleichen sind, wie sie in der ersten der zuvor genannten Patentanmeldung angegeben sind. Es wird bevorzugt, von etwa 5 bis etwa 40% einer reinigungsmittelaktiven Verbindung anzuwenden, die während der Anwendung kein unlösliches Calciumsalz bildet, da die Verwendung von anionischen Verbindungen wie Seifen, die solche unlöslichen Salze bilden, wesentlich verminderte Reinigungseigenschaften ergibt. Zahlreiche geeignete Reinigungsmittelverbindungen sind im Handel erhältlich und sie sind vollständig in der Literatur beschrieben, z. B. in: «Surface Active Agents and Detergents», Band 1 und 2 von Schwartz, Perry und Berch.

Wie jedoch zuvor beschrieben, kann wenigstens ein Teil des in den Calciumcarbonatgranulen verwendeten Bindemittels eine reinigungsmittelaktive Verbindung oder ein Gemisch hiervon sein, wobei in einem solchen Fall die Gesamtmenge an reinigungsmittelaktiven Verbindungen, die in den Zusammensetzungen vorliegen, innerhalb des genannten Bereiches liegen sollte. In einem solchen Fall beträgt die Menge an reinigungsmittelaktiver Verbindung vorzugsweise von etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% der Calciumcarbonatgranulen. Die bevorzugten, in den Granulen verwendeten, reinigungsmittelaktiven Verbindungen sind anionische, reinigungsmittelaktive Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkylsulfate, die ebenfalls als Dispergierhilfsstoffe wirken.

Unter Berücksichtigung der ersten, zuvor genannten Patentanmeldung sollten die neuen Granulen, welche bis zu 60 Gew.-% Calciumcarbonat enthalten, entweder nicht mehr als 5 Gew.-% reinigungsmittelaktive Verbindung oder nicht mehr als 10 Gew.-% Alkalimetallcarbonat enthalten.

Zusätzlich zu den wesentlichen, zuvor genannten Bestandteilen ist es möglich, in die Reinigungsmittelzusammensetzungen beliebige der wahlweisen Bestandteile für Reinigungsmittel oder Detergentien einzuschliessen, die konventioneller-

weise zu Reinigungsmittelzusammensetzungen zugesetzt werden. Solche wahlweisen Bestandteile sind im allgemeinen die gleichen wie sie in den zuvor genannten Patentanmeldungen genannt sind. Hauptsächliche Vertreter solcher Zusatzstoffe sind Natriumsilikate, welche die physikalischen Eigenschaften der Reinigungsmittelzusammensetzungen verbessern und ebenfalls einen günstigen Einfluss auf das Reinigungsvermögen als Folge des pH-Puffereffektes besitzen, üblicherweise im Bereich von pH = 9 bis 11 für Zwecke des Waschens von Textilien. Einige Natriumsilikate, z. B. mit $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1-1 : 3,4$, vorzugsweise alkalisches oder neutrales Silikat, werden mit günstiger Wirkung in die Reinigungsmittelgrundpulver eingegeben, so dass eine Silikatmenge von etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% in den fertigen Zusammensetzungen erhalten wird.

Natriumsilikate können weiterhin entweder für sich alleine oder zusammen mit anderen Materialien als Bindemittel für die Calciumcarbonatgranulen dienen. Die erhaltenen Granulen sind fest und gegenüber einer mechanischen Beschädigung widerstandsfähig, jedoch besitzen sie weiterhin die Neigung, verminderte Dispergiereigenschaften in Wasser zu besitzen. Wenn Natriumsilikate als Bindemittel verwendet werden, ist es daher vorteilhaft, sie in niedrigen Mengen anzuwenden, z. B. von etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% der Granulen, in Mischung mit anderen Bindemitteln.

Das Reinigungsmittelgrundpulver kann unter Anwendung der konventionellen Verfahren zur Herstellung von Aufschlämungen und zum Sprühtrocknen oder auf anderen an sich bekannten Wegen hergestellt werden. Normalerweise sollte es annähernd die gleiche Schüttdichte wie die Calciumcarbonatgranulen, mit denen es zusammengemischt wird, besitzen, um eine Auftrennung auf ein Minimum herabzusetzen, d. h. eine Schüttdichte von etwa 0,16 bis etwa 0,96 g/ccm besitzen, weiterhin einen ähnlichen Bereich der Teilchengrösse, d. h. von etwa 0,1 bis etwa 2,5 mm.

Der einzige wesentliche Bestandteil in dem Reinigungsmittelgrundpulver ist eine reinigungsmittelaktive Verbindung oder ein Gemisch hiervon, da das gesamte Alkalimetallcarbonat in den Calciumcarbonatgranulen enthalten sein kann. In der Praxis liegt jedoch normalerweise ein gewisser Anteil oder das gesamte Alkalimetallcarbonat in dem Reinigungsmittelgrundpulver zusammen mit anderen wahlweisen Reinigungsmittelbestandteilen, wie dem zuvor genannten Natriumsilikat, vor.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Anwesenheit von kondensierten Phosphaten einen schädlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Reinigungsmittelzusammensetzungen besitzt, da sie die Ausfällung des Calciumcarbonates stören; daher wird es bevorzugt, nicht mehr als etwa 0,05% P, wobei dies etwa 0,2% Natriumtripolyphosphat äquivalent ist, in den Reinigungsmittelzusammensetzungen vorliegen zu haben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert, wobei sich alle Angaben in Teilen und Prozentsätzen auf Gewicht beziehen, falls nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Eine wässrige Aufschlämung von fein zerteiltem Calcit wurde mit einem geringen Anteil von anionischer, reinigungsmittelaktiver Verbindung gründlich vermischt und dann unter Bildung von freien Granulen mit der folgenden Zusammensetzung sprühtrocknet:

Bestandteil	%
Calcit ¹	73
Alkylsulfat ²	13
Wasser	auf 100

¹ = handelsübliches Produkt (Warenbezeichnung Calofort U50 von J. E. Sturge Limited, Birmingham, England) mit einer Durchschnittsprimärkristallgrösse von etwa 260 Å und einer nominellen Oberfläche von etwa 50 m²/g (35–45 m²/g, bestimmt nach der BET-Methode an verschiedenen Ansätzen, wie zuvor beschrieben).

² = handelsübliches Produkt, Natriumsalz, erhalten durch Sulfatierung und Neutralisation von synthetischen, sekundären, linearen, überwiegend C₁₄–C₁₅-Alkoholen (Warenbezeichnung der Alkohole Dobanol 45, Warenbezeichnung des Produktes Dobanol-45-Sulfat-Natriumsalz von Shell Chemical Company).

Die Granulen besaßen eine Schüttdichte von etwa 0,44 g/ccm, und es wurde gefunden, dass sie sich sehr rasch und vollständig bei der Zugabe von Wasser dispergierten, selbst ohne Rühren. Wenn Calcitgranulen in ähnlicher Weise jedoch ohne die anionische Reinigungsmittelverbindung als Bindemittel hergestellt wurden, waren die Granulen weniger zerbrechlich, jedoch dispergierten sie bei der Zugabe zu Wasser nicht und sanken lediglich auf den Boden ab, falls kein Rühren durchgeführt wurde.

Beispiele 2 bis 6

Es wurden fünf Proben von Calcitgranulen in einer geeigneten Pfanne (Eirich-Apparatur) von 0,5 m unter Verwendung von Calcitpulver und verschiedenen Zusatzstoffen hergestellt. Der Calcit war in allen Fällen das gleiche Produkt, wie es in Beispiel 1 verwendet wurde. Die Granulen besaßen folgende Formulierungen:

Beispiel Bestandteil	2 in %	3	4	5	6
Calcit	86,0	80,4	75,3	65,6	64,3
Natriumtoluolsulfonat	6,0	14,4	–	–	–
Natriumcarbonat	–	–	20,1	17,7	10,9
Wasser	8,0	5,2	4,6	16,7	24,8
Schüttdichte (g/ccm)	–	0,37	0,37	0,44	0,46

Die Dispergierfähigkeit der Granulen wurde bestimmt, indem sie auf kaltes Wasser aufgestreut und dann nach kurzer Zeit das Wasser gerührt wurde. Die Granulen, welche sich sofort dispergierten, wurden als «sehr gut» eingestuft, während Granulen, die ohne Auflösung niedersanken, als «schlecht» eingestuft wurden. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	Dispergierfähigkeit ohne Rühren	mit Rühren
2	sehr gut	sehr gut
3	sehr gut	sehr gut
4	ausreichend	ausreichend
5	ausreichend	gut
6	schlecht	schlecht

In allen Fällen besaßen die Granulen bessere physikalische Eigenschaften als Calcitgranulen ohne jedes Bindemittel. Die Granulen der Beispiele 2 bis 5 besaßen annehmbare Dispergiereigenschaften, jedoch besaß das Produkt des Beispiels 6 relativ schlechte Eigenschaften in dieser Hinsicht, was jedoch durch Verwendung von höheren Mengen an Natriumcarbonat wie in Beispiel 5 aufgehoben werden kann.

Die Calcitgranulen der Beispiele 1 bis 6 waren alle geeignet mit Reinigungsmittelgrundpulvern zur Herstellung von Reinigungsmittelzusammensetzungen mit guten Reinigungseigenschaften zusammengemischt zu werden.

Beispiele 7 bis 16

Eine Reihe von Calcitgranulen wurden durch Sprühtrocknen von wässrigen Calcitaufschlämmungen, zu denen unterschiedliche Bindemittel zugesetzt worden waren, hergestellt. In allen Beispielen mit Ausnahme des Beispiels 13 wurde das Bindemittel in die Aufschlämmung vor dem Calcit, der in Pulverform bei Beispiel 9 und sonst als abgesetzte, wässrige Paste mit etwa 30% Feststoffen zugesetzt wurde, eingegeben. Die Temperaturen der Aufschlämmung betrugen etwa 80 °C. Die sprühtrockneten Granulen besaßen folgende Formulierungen und Eigenschaften:

Tabelle I

Beispiel Bestandteile	7 in %	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Calcit ¹	70,6	80,5	72,3	65,4	91,7	85,0	87,0	93,1	81,3	84,2
Kokosnussmonoäthanolamid	17,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Natriumtalgalkylsulfat	–	14,2	–	–	–	–	–	–	–	–
Natriumalkylsulfat ²	–	–	12,7	26,7	–	–	–	–	–	–
Natriumcarbonat	–	–	–	–	4,8	–	–	–	–	–
Bentonit ³	–	–	–	–	–	11,6	11,0	5,9	–	–
Natriumalkylbenzolsulfonat ⁴	–	–	–	–	–	–	–	–	14,3	–
Natriumtoluolsulfonat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4,4
Wasser	11,8	5,3	15,0	7,9	3,5	3,4	2,0	1,0	4,4	11,4
Schüttdichte (g/cm)	0,41	0,41	0,40	0,34	0,45	0,45	0,46	0,35	0,37	0,43
Teilchengrösse (Durchschnittswert in mm) ⁵	0,41	0,33	0,67	0,50	0,28	0,21	0,19	0,20	0,33	0,34

¹ = wie in Beispiel 1 verwendet

² = hergestellt aus den synthetischen Alkoholen (Dobanol 45) wie in Beispiel 1

³ = natürlicher Montmorillonitton, Produkt von British Drug Houses, in Wasser vor der Herstellung der Aufschlämmung vordispersiert

⁴ = hergestellt aus linearen, sekundären Alkyl-C₁₁–C₁₅-Benzol (Produkt mit der Warenbezeichnung Dob-055 von Shell Chemicals Company)

⁵ = bestimmt durch Siebanalyse unter Verwendung der Standardarbeitsweise mit einem Stapel von Sieben und anschliessender Berechnung zum Erhalt der Durchschnittsgrösse entsprechend den relativen, in den Sieben zurückgehaltenen Mengen.

Die sprühtrockneten Granulen wurden auf ihre Dispergierbarkeit untersucht, und es wurde gefunden, dass sie besser als nur aus Calcit bestehende Granulen waren, wobei die sprühtrockneten Granulen des Beispiels 13 in dieser Hinsicht

besonders gut waren und die Granulen des Beispiels 11 weniger zufriedenstellend waren. Die Granulen wurden weiterhin auf ihre Zerbrechlichkeit und ihr Staubverhalten untersucht, wobei sie sich als allgemein annehmbar herausstellten, vorausgesetzt, dass sie nicht übermäßig roh während dem nachfolgenden Transportieren, Mischen und Abpacken behandelt wurden. Die mit Natriumcarbonat und Bentonit als Bindemittel hergestellten Granulen waren merklich besser in dieser Hinsicht als Granulen, in denen reinigungsmittelaktive Verbindungen als Bindemittel verwendet wurden.

Die sprühgetrockneten Granulen der Beispiele 7 bis 9 wurden zu Grundreinigungsmittelpulvern der folgenden Formulierungen zugesetzt:

Bestandteil	Teile Grundpulver A	Grundpulver B
Natriumalkylbenzolsulfonat ¹	16	-
nicht-ionische Reinigungsmittelverbindung ²	-	12
Seife ³	-	4
Natriummetasilikat	5	5
Natriumcarbonat	30	30

¹ = wie in Beispiel 14 verwendet

² = ein Kondensationsprodukt von linearem, sekundärem C₁₁-C₁₅-Alkohol mit 9 Mol Äthylenoxid (Produkt mit der Warenbezeichnung Tergitol 15-S-9 von Union Carbide Corporation)

³ = Natriumseife, hergestellt aus einem 80 : 20-Gemisch von Talg- und Kokosnussfettsäuren.

Die Granulen und die Grundpulver wurden so zusammengemischt, dass etwa 30% Natriumcarbonat und etwa 35% Calcit in den fertigen Zusammensetzungen vorlagen, wobei diese zufriedenstellende Reinigungseigenschaften besaßen und die mit dem Grundpulver A hergestellten Zusammensetzungen in dieser Hinsicht besonders gut waren und auch gute Dispergiereigenschaften aufwiesen.

Obwohl die Granulen und die Grundpulver getrennt durch Sprühtrocknen hergestellt und dann in diesem Beispiel zusammengemischt wurden, können ähnliche Ergebnisse erhalten werden, indem zwei getrennte Aufschlämungen in einem einzigen Trocknungsturm gleichzeitig unter Bildung sowohl der Granulen als auch des Grundpulvers sprühgetrocknet werden, wobei diese beim Verlassen des Turmes vermischt sind.

Beispiele 17 und 18

Es wurden Granulen in einem Pfannengranulator mit folgenden Formulierungen hergestellt:

Beispiel Bestandteil	17 in %	18
Calcit ¹	25,0	33,3
Natriumcarbonat (wasserfrei)	27,3	25,5
Natriumtoluolsulfonat	2,7	-
Natriumalkylsulfat ¹	-	0,6
Wasser	45,0	40,5
Schüttdichte (g/ccm)	0,43	0,40

¹ = wie in Beispiel 9 und 10 verwendet.

Die Granulen wurden dann mit einem Grundpulver, das weiteres Natriumalkylsulfat, alkalisches Natriumsilikat und Natriumcarbonat enthielt, unter Herstellung von Produkten mit folgender nomineller Zusammensetzung vermischt:

Bestandteil	%
Natriumalkylsulfat	16
Natriumcarbonat	40
natriumalkalisches Silikat	15
Calcit	20
Wasser (und Bestandteile in geringeren Mengen)	auf 100

Diese Zusammensetzungen besaßen gutes Reinigungsvermögen, insbesondere bei höheren Temperaturen, wobei das die Granulen des Beispiels 18 enthaltende Produkt bessere Dispergiereigenschaften und verbesserte Buildereigenschaften für das Reinigungsvermögen besaß, wie durch die Konzentrationen an freien Calciumionen in der Waschlösung abgeschätzt wurde.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn das Natriumalkylsulfat in den Granulen des Beispiels 18 durch Natrium-C₁₂-C₁₅-alkyl-3-ÄO-sulfat ersetzt wurde. ÄO = Äthylenoxid.

Beispiele 19 bis 23

Es wurden Calcitgranulen durch Sprühtrocknen von Bindemittel enthaltender Calcitaufschlämmung unter Herstellung von Granulen der folgenden Formulierungen hergestellt:

Beispiel Bestandteil	19 %	20	21	22	23
Calcit ¹	52	60	42	52	62
Natriumalkylsulfat	21	24	18	21	-
alkalisches Natriumsilikat	24	12	35	24	9
Natriumtoluolsulfonat	-	-	-	-	10
Wasser	← auf 100 →				

¹ = Der Calcit besaß eine Oberfläche von etwa 40 m²/g, nach der zuvor beschriebenen BET-Methode bestimmt. Es war ein handelsübliches Produkt in Form einer wässrigen Aufschlämmung mit 20% Feststoffen von J. E. Sturge Limited.

Die Granulen besaßen Schüttdichten zwischen 0,32 und 0,38 g/ccm und Durchschnittsteilchengrößen zwischen 0,35 und 0,55 mm. Die Granulen waren alle für die Eingabe in Reinigungsmittelzusammensetzungen geeignet, wobei die Granulen mit höherem Alkylsulfatgehalt bessere Dispergiereigenschaften und diejenigen mit höherem Silikatgehalt bessere physikalische Eigenschaften aufwiesen.

Beispiele 24 und 25

Eine Calcitaufschlämmung wurde mit wasserfreiem Natriumcarbonat in einem Granulator granuliert, um Granulen der folgenden Formulierungen herzustellen:

Beispiel Bestandteil	24 %	25
Calcit	51,2	36,1
Natriumcarbonat	18,0	34,6
Wasser	30,8	29,3

Diese Granulen besaßen annehmbare Schüttdichten und Zerbrechlichkeitseigenschaften und eine angemessene Dispergierbarkeit in Wasser und sie waren zum Zusammenmischen mit Reinigungsmittelgrundpulvern unter Bildung von Reinigungsmittelzusammensetzungen geeignet.

Beispiel 26

Es wurden Calcitgranulen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil	%
Natrium-lineares-sek.-alkyl-(C ₁₄ -C ₁₅)-sulfat	2,9
Clacit ¹	29,2
Natriumcarbonat	58,2
Wasser	9,7

¹ = Der Calcit besass eine Oberfläche von etwa 80 m²/g, bestimmt nach der zuvor beschriebenen BET-Methode, und er lag in Form eines Filterkuchens mit 30% Feststoffen vor (Produkt von Solvay & Cie.).

Die Granulen wurden nach den normalen Arbeitsweisen der Herstellung einer Aufschlämmung und des Sprühtrocknens hergestellt, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Bestandteile die oben angegeben war, mit Ausnahme des Wassers, das zuerst zugesetzt wurde. Der Feuchtigkeitsgehalt der Aufschlämmung betrug etwa 45%, bei einer Aufschlämmungstemperatur von etwa 90 °C. Die Aufschlämmung wurde in einem Gegenstrom-Sprühtrocknungsturm mit einer Lufteinlasstemperatur von etwa 315 °C und einer Auslasstemperatur von etwa 100 °C sprühtrocknet. Die erhaltenen Granulen besaßen eine Durchschnittsteilchengröße von etwa 0,5 bis 0,6 mm und eine Schüttdichte von 0,29 g/ccm. Sie waren freifliessend und besaßen zufriedenstellende Eigenschaften der Dispergierbarkeit in Wasser, wobei letztere insbesondere durch Zugabe des Natriumalkylsulfates verbessert wurde.

51,5 Teile der Calcitgranulen wurden mit 48,5 Teilen eines in ähnlicher Weise sprühtrockneten Reinigungsmittelgrundpulvers mit folgender Zusammensetzung und Eigenschaften zusammengemischt:

Bestandteil	%
Natrium-lineares-sek.-alkyl-(C ₁₁ -C ₁₅)-benzolsulfonat	31,0
alkalisches Natriumsilikat	20,6
Natriumtoluolsulfonat	3,1
Natriumcarbonat	31,0
Bestandteile in geringeren Mengen	4,1
Wasser	10,2
Schüttdichte (g/ccm)	0,26
Teilchengrößenbereich (mm)	0,6-0,95

Die erhaltene Reinigungsmittelzusammensetzung besass daher folgende Formulierung:

Bestandteil	%
Natrium-lineares-sek.-alkyl-(C ₁₁ -C ₁₅)-benzolsulfonat	15,0
Natrium-lineares-sek.-alkyl-(C ₁₄ -C ₁₅)-sulfat	1,5
alkalisches Natriumsilikat	10,0
Natriumcarbonat	45,0
Calcit	15,0
Natriumtoluolsulfonat	1,5
Bestandteile in geringeren Mengen (Konservierungsstoffe, optische Aufheller usw.)	2,0
Wasser	10,0

Die erhaltenen, zusammengemischten Reinigungsmittelzusammensetzungen wurden auf Reinigungsvermögen und anorganische Ablagerung untersucht, und es wurde gefunden, dass sie in beiden Punkten zufriedenstellend waren. Insbesondere wurde gefunden, dass die Zusammensetzung hinsichtlich der Eigenschaften des Reinigungsvermögens mit einem im Handel erhältlichen Produkt, das 33% Natriumtripolyphosphat enthielt, vergleichbar war.