

mente tripolifosfato, que en gran parte son los responsables del buen efecto limpiador de estos agentes. El contenido en fosfato de estos agentes es criticado publicamente en relación con cuestiones de la protección del ambiente; se mantiene frecuentemente el criterio de que este fosfato, que llega a través del agua a los ríos y a los lagos, conduce a la eutrofización de las aguas, es decir, a un aumento del crecimiento de algas y del consumo de oxígeno. Por esta razón se intenta eliminar el fosfato de los procesos de lavado y limpieza o bien de los agentes empleados para ello, o bien reducir considerablemente su proporción.

Por la publicación alemana DOS 1 617 058 se conoce el empleo de los derivados de celulosa hidróinsolubles, especialmente al algodón fosforilizado, en los procesos de lavado para desendurecer el agua. Esta proposición, sin embargo, no representa ninguna solución técnicamente aprovechable del problema, ya que se ha de agregar una cantidad de algodón fosforilizado demasiado grande para ligar los formadores de la dureza del agua, independientemente de los derivados de celulosa con menor capacidad ligadora de calcio, tal como, por ejemplo, celulosa sulfoetoxilica, celulosa carboximetilica y el semiéster succínico de la celulosa.

Por la publicación alemana DOS 2 055 423 se conoce el agregar a los agentes de lavado y de limpieza granulados en agua y en soluciones alcalinas, polímeros reticulados, intercambiadores de cationes, insolubles, tales como un polímero reticulado de divinilbenceno y ácido poliacrílico ó ácido polimetacrílico. Al agregar estos intercambiadores de cationes hidróinsolubles, presentes en forma de partículas finas, éstas se reparten en los textiles a lavar y solo se

pueden retirar por enjuagado en forma incompleta. Por esta razón se ha propuesto también agregar los polímeros granulados al agua en bolsas cosidas permeables. De esta manera, sin embargo, se limita grandemente el contacto con el agua de lavado y con ello la eficacia de los polímeros.

La invención se refiere a un procedimiento para lavar, blanquear o limpiar materiales sólidos, especialmente textiles, mediante tratamiento de estos materiales con una flota que, para ligar los formadores de durezas del agua, contiene sustancias adecuadas. El procedimiento se caracteriza porque en la flota de tratamiento acuosa se suspenden compuestos finamente repartidos, hidroinsolubles, que contienen una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro (=AS), en caso dado de agua ligada, de fórmula general



donde Cat representa un catión intercambiable por calcio con la valencia n, x es un número de 0,7 - 1,5, Me significa boro o aluminio e y significa un número de 0,8 - 6; preferentemente de 1,3 - 4.

La capacidad ligadora de calcio puede alcanzar valores de 200 mg de CaO/g de AS y se encuentra preferentemente en la zona de 100 - 200 mg de CaO/g de AS.

Como catión entra preferentemente el sodio en consideración; pero también puede estar sustituido por hidrógeno, litio, potasio, amonio o magnesio, así como por cationes de bases orgánicas hidrosolubles, por ejemplo, por aquellos de aminas primarias, secundarias o terciarias, o bien alquilaminas con un máximo de 2 átomos de carbono por resto alqui

lo o bien como máximo 3 átomos de carbono por resto alquilol.

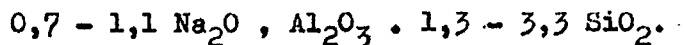
Estos compuestos se denominan a continuación, para mayor sencillez, "silicatos de aluminio". Con preferen-
5 cía se emplean silicatos de aluminio sódicos. Todos los da-
tos indicados para su obtención y aplicación valen en forma correspondiente para los demás compuestos reivindicados.

Los silicatos de aluminio arriba definidos se pueden obtener en forma sencilla por vía sintética, por ejem-
plo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos
10 hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar entre sí soluciones acuosas de los productos de partida o hacer reaccionar un componente presente en esta-
do sólido con el otro componente presente en estado líquido como solución acuosa. También mediante mezcla de ambos com-
15 ponentes presentes en estado sólido se obtienen, en presencia de agua, los silicatos de aluminio deseados. También de $Al_2(OH)_3$, Al_2O_3 ó SiO_2 se pueden obtener los silicatos de aluminio mediante reacción con soluciones de silicato alcalino o bien aluminato. Finalmente se forman tales sustancias también a
20 partir de fusión, pero debido a las temperaturas de fusión altas necesarias y a la necesidad de tener que transformar la fusión en productos de fina distribución, este procedimiento parece industrialmente menos interesante.

Sin embargo, los silicatos de aluminio inter-
25 cambiadores de cationes, a emplear según la presente invención, se forman solo al mantener condiciones de precipitación especiales, ya que en caso contrario se forman productos que no tienen ningún poder intercambiador de cationes o bien uno insuficiente. La obtención de silicatos de aluminio utiliza-
30 bles según la presente invención se describe en la parte ex-

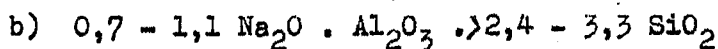
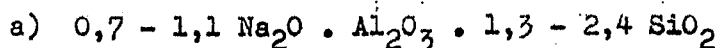
perimental de la presente memoria.

Los silicatos de aluminio, obtenidos por precipitación o según otros procedimientos en estado finamente repartido en suspensión acuosa, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50 - 200°C de su estado amorfo en el estado envejecido o bien cristalino, pero entre estas dos formas no existe con respecto a la capacidad ligadora de calcio ninguna diferencia; ésta es, independientemente de las condiciones de secado, proporcional a la cantidad de aluminio contenido en los silicatos de aluminio. Sin embargo, para la finalidad de la presente invención se emplean preferentemente los silicatos de aluminio cristalinos. La capacidad ligadora de calcio, que se encuentra aproximadamente en la zona de 100 - 200 mg de CaO/g de AS, se haya presente, ante todo, en los compuestos de la composición:



Esta fórmula de sumas comprende dos tipos de distintas estructuras de cristal (o bien de sus productos previos no cristalinos), que también se diferencian por sus fórmulas de sumas.

Son estas:



Las distintas estructuras cristalinas se aprecian en el diagrama de difracción de rayos X; los valores d aquí observados se indican más adelante en la descripción de la obtención de los silicatos de aluminio.

El silicato de aluminio amorfo o cristalino, presente en suspensión acuosa se puede separar por filtración

de la solución acuosa que queda y secar a temperaturas de por ejemplo, 50 - 800°C. Según las condiciones de secado contiene el producto más o menos agua ligada. Los productos anhidro se obtienen a 800°C. Si se quiere expulsar totalmente el agua esto es posible calentando durante una hora a 800°C; de esta manera se determinan también los contenidos en AS de los silicatos de aluminio.

Tales temperaturas de secado altas no son recomendables en los silicatos de aluminio a emplear según la presente invención; convenientemente no se pasa de más de 400°C. Es una ventaja especial de que los productos secados a temperaturas considerablemente más bajas de por ejemplo 80 - 200°C hasta retirar el agua líquida adherente, sean utilizables para los fines de la presente invención. Los silicatos de aluminio así obtenidos, que contienen cantidades alternantes de agua ligada se obtienen, después de desmenuzar la torta de filtrado secada, como un polvo fino, cuyo tamaño de partícula primario asciende como máximo a 0,1 mm, en la mayoría de los casos es sin embargo considerablemente inferior y llega hasta la finura del polvo, por ejemplo, hasta 0,1 μ. Aquí se ha de tener en consideración que las partículas primarias pueden estar aglomeradas a estructuras mayores. En algunos procedimientos de obtención se obtienen tamaños de partícula primaria en la zona de 50 - 1 μ.

Con especial ventaja se emplean silicatos de aluminio que, como mínimo en un 80 % en peso, se componen de partículas con un tamaño de 10 a 0,01 μ, preferentemente de 8 a 0,1 μ. Preferentemente estos silicatos de aluminio no contienen partículas primarias o bien secundarias superiores a 40 μ. Siempre que se trate aquí de productos cristalinos, és -

tos se denominarán, para mayor sencillez, como "microcristalinos".

5 Para que se desarrollen tamaños de partícula más pequeños pueden contribuir ya las condiciones de precipitación sometiendo las soluciones de aluminato y de silicato mezcladas entre sí - que también se pueden introducir simultáneamente en el recipiente de reacción - a elevadas fuerzas de cizallamiento. Si se emplean los silicatos de aluminio cristalizados utilizados con preferencia según la presente
10 invención, entonces se evita el desarrollo de cristales grandes, en caso dado entrelazados entre sí, mediante una lenta agitación de la masa cristalizante.

15 Sin embargo, al secar se puede presentar una aglomeración indeseada de partículas cristalinas, por lo que se recomienda eliminar estas partículas secundarias en forma adecuada, por ejemplo, por aventado. También se pueden emplear los silicatos de aluminio que se obtienen en estado más basto y que han sido molidos a la granulometría deseada. Para
20 ello son adecuados, por ejemplo, molinos y/o separadores de viento o bien sus combinaciones. Estas últimas se describen por ejemplo, en Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie", tomo 1, 1951, páginas 632 - 634.

25 De los silicatos de aluminio sódicos se pueden obtener los silicatos de aluminio de otros cationes, por ejemplo, aquellos del potasio, magnesio o bases orgánicas hidrosolubles, en forma sencilla, mediante intercambio de bases. El empleo de estos compuestos en lugar de los silicatos de aluminio sódicos puede ser conveniente cuando, mediante
30 la cesión de los mencionados cationes, se quiere lograr un efecto especial, por ejemplo, el estado en disolución de agen

tés tensioactivos simultáneamente existentes.

Estos silicatos de aluminio terminados de formar, es decir, preparados antes de su empleo, son utilizados para los fines de la presente invención.

5 La cantidad de silicato de aluminio necesaria para lograr un buen efecto de lavado o bien de limpieza depende, por una parte, de su capacidad ligadora de calcio, por otra parte, de la cantidad y del grado de ensuciamiento de los materiales a tratar, y de la dureza y de la cantidad del agua
10 empleada. Al emplear agua dura es conveniente dimensionar la cantidad del silicato de aluminio de manera que la dureza residual del agua no ascienda a más de 5° de dureza alemana (lo que corresponde a 50 mg de CaO/l), preferentemente 0,5 a 2° de dureza alemana (dH) (5 a 20 mg de CaO/l). Para lograr
15 un efecto óptimo de lavado o bien de limpieza se recomienda, especialmente con sustratos muy ensuciados, emplear un cierto exceso de silicatos de aluminio para ligar también los formadores de dureza contenido en la suciedad soltada en forma total o parcialmente. Por lo tanto, la concentración de aplicación de los silicatos de aluminio puede encontrarse en la
20 zona preferente de 0,2 - 10 g de AS/l, especialmente de 1 - 6 g de AS/l.

También se ha descubierto que la suciedad se puede eliminar con rapidez más considerable y/o más completa-
25 mente, si a la flota de tratamiento se le agrega una sustancia que ejerza sobre el calcio existente en el agua, como formador de dureza, un efecto complejador y/o precipitador. Como formadores de complejos para el calcio son para el fin de la presente invención también adecuadas las sustancias con una
30 capacidad formadora de complejos tan reducida que hasta ahora

n = 0 - 8, además, el ácido maléico, ácido metilenmalónico, ácido citracóico, ácido mesacóico, ácido itacoico, ácidos policarboxílicos no cíclicos como mínimo con 3 grupos carboxilo en la molécula, tales como, por ejemplo, ácido tricarbálico, 5 ácido acónítico, ácido etilentetracarboxílico, ácido 1,1,3,3-propan-tetracarboxílico, ácido 1,1,3,3,5,5-pentan-hexacarboxílico, ácido hexanhexacarboxílico, ácidos di- y policarboxílicos cíclicos, tales como el ácido ciclopentan-tetracarboxílico, ácido ciclohexan-hexacarboxílico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 10 bencenotri-, -tetra- ó -penta-carboxílico, así como el ácido melítico.

Ejemplos de ácidos hidroximono- ó -policarboxílicos son el ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, 15 ácido tartrónico, ácido metiltartrónico, ácido glucónico, ácido glicérico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido salicílico.

Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos son glicina, glicilglicina, alanina, asparagina, ácido glutámico, 20 ácido aminobenzoico, ácido iminodi- ó triacético, ácido hidroxietil-iminodiacético, ácido etilendiamin-tetraacético, ácido hidroxietil-etilendiamin-triacético, ácido dietilen-triamin-pentaacético, así como los homólogos superiores que se pueden obtener por polimerización de un derivado de ácido N-aziridil- 25 carboxílico, por ejemplo, del ácido acético, ácido succínico, ácido tricarbálico, y ulterior saponificación, o por condensación de poliaminas con un peso molecular de 500 a 10 000 con sales cloroacéticas o bromoacéticas.

Ejemplos de carboxialquiléteres son el ácido 30 2,2-oxidisuccínico y otros ácidos éterpolicarboxílicos, espe-

cialmente los ácidos policarboxílicos que contienen grupos carboximetiléter, entre los que se cuentan los correspondientes derivados de los siguientes alcoholes polivalentes o ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden estar eterados total o
5 parcialmente con el ácido glicólico: glicol, di- ó triglicoles, glicerina, di- o triglicerina, glicerinmonometiléter, 2,2-dihidroximetilpropanol, 1,1,1-trihidroximetil-etano, 1,1,1-trihidroximetilpropano, eritrita, pentaeritrita, ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartrónico, ácido metiltartrónico,
10 ácido glicerínico, ácido eritrónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido trihidroxiglutarico, ácido sacárico, ácido múxico.

Como tipos de transición a los ácidos carboxílicos polímeros son de mencionar los carboximetiléteres del
15 azucar, de la fécula y de la celulosa.

Entre los ácidos carboxílicos polímeros tienen un papel especial, por ejemplo, los polímeros del ácido acrílico, ácido hidroxiacrílico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido aconítico, ácido metilenmalóico, ácido
20 citracónico y similares, los copolímeros de los ácidos carboxílicos arriba mencionados entre si o con compuestos etilénicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobutileno, alcohol vínlico, vinilmetiléter, furano, acroleína, acetato de vinilo, acrilamida, acrilnitrilo, ácido metacrílico,
25 co, ácido crotónico, etc, tales como por ejemplo, los copolímeros 1:1 de anhídrido maléico y etileno o bien propileno o bien furano.

Otros ácidos carboxílicos polímeros del tipo de los ácidos polihidroxipolicarboxílicos o bien ácidos poli-
30 aldehido-policarboxílicos son sustancias constituidas esen-

cialmente de unidades de ácido acrílico y acroleína o bien unidades de ácido acrílico y alcohol vinílico, que se pueden obtener por copolimerización de ácido acrílico y acroleína ó por polimerización de acroleína y ulterior reacción según

5 Cannizzaro, en caso dado en presencia de formaldehído.

Ejemplos de formadores de complejos orgánicos fosforosos son los ácidos alcanopolifosfónicos, ácidos amino- e hidroxialcanopolifosfónicos y ácidos fosfonocarboxílicos, tales como, por ejemplo, los compuestos ácido metanodifosfónico, ácido propan-1,2,3-trifosfónico, ácido butan-1,2,3,4-
10 tetrafosfónico, ácido polivinilfosfónico, ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-1,1-difosfónico, ácido aminotrimetilentrifosfónico, ácido metilamino- ó etilamino-dimetilfosfónico, ácido etilen-diaminotetrametilentetrafosfónico, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido fosfonoacé-
15 tico, ácido fosfonopropiónico, ácido 1-fosfonoetano-1,2-dicarboxílico, ácido 2-fosfonopropan-2,3-dicarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-2,3,4-tricarboxílico, así como los copolímeros de ácido vinilfosfónico y ácido acrílico.
20

Mediante el empleo según la presente invención de los silicatos de aluminio arriba descritos es sin más posible - también al emplear agentes complejadores o bien de precipitación para el calcio, orgánicos o inorgánicos, fosfora-
25 dos - mantener el contenido en fósforo de las flotas de tratamiento en como máximo 0,6 g/l, preferentemente en como máximo 0,3 g/l de fósforo orgánico y/o inorgánico ligado. Pero también se puede tratar con buenos resultados totalmente libre de fósforo.

30 El procedimiento de la presente invención, que

trabaja empleando silicatos de aluminio, se puede emplear en numerosos terrenos de la industria y del hogar para los más distintos cometidos de limpieza. Ejemplos de tales terrenos de aplicación son la limpieza de objetos, aparatos, tuberías y recipientes de madera, material sintético, metal, cerámica, vidrio, etc. en la industria y en servicios artesanales, la limpieza de muebles, paredes, pisos, de objetos de cerámica, vidrio, metal, madera, material sintético, la limpieza de superficies esmaltadas o lacadas en el hogar, etc. Un terreno de aplicación especialmente importante es el lavado y blanqueado de textiles de toda clase en la industria, en lavanderías industriales, en el hogar.

Los textiles a lavar se pueden componer de las más distintas fibras de origen natural o sintético. Entre estas se encuentran, por ejemplo, el algodón, la celulosa regenerada ó el lino, así como los textiles que contienen algodón altamente ennoblecido o fibras químicas sintéticas, tales como, por ejemplo, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo, poliuretano, cloruro de polivinilo ó fibras de cloruro de polivinilideno. Los agentes de lavado de la presente invención se pueden emplear también para el lavado de los textiles denominados "de fácil cuidado" ocasionalmente también como "libres de plancha" de tejidos mixtos de fibras sintéticas-algodón.

Al lavar y limpiar tales sustratos empleando flotas de limpieza conteniendo suspendidos silicatos de aluminio se puede mejorar el efecto de lavado o bien de limpieza mediante los componentes usuales de tales flotas acuosas de tratamiento. Entre estos se encuentran, por ejemplo, agentes tensioactivos, estabilizadores o inhibidores de la espuma del tipo de los agentes tensioactivos y no tensioactivos, reblan-

decedores de textiles, sustancias de armazón de reacción neutra o alcalina, blanqueadores de efecto químico así como estabilizadores y/o activadores para estos, portadores de suciedad, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, 5 enzimas, aclaradores, colorantes y odorantes, etc.

Al emplear una o varias de las sustancias arriba mencionadas, generalmente existentes en las flotas de lavado y de limpieza, se mantienen convenientemente las siguientes concentraciones:

- 10 0 - 2,5 g/l de agentes tensioactivos
- 0 - 6 g/l de sustancias de armazón
- 0 - 0,4 g/l de oxígeno activo o bien cantidades equivalentes de cloro activo.

El pH de las flotas de tratamiento se puede 15 encontrar, según el sustrato a lavar o bien a limpiar, en la zona de 6 - 13, preferentemente de 8,5 - 12.

Desde hace tiempo se viene buscando un sustituto del fosfato utilizable que no solo sea capaz de ligar el calcio, sino que además se pueda disociar biológicamente en 20 las aguas residuales. Por esta razón se han propuesto los más distintos compuestos orgánicos como sustitutos del fosfato. La enseñanza técnica de la presente invención de emplear para esta finalidad silicatos de aluminio insolubles en agua, intercambiadores de cationes, es por lo tanto una inversión total de la dirección de trabajo de todos los especialistas. Aquí es especialmente sorprendente que los silicatos de aluminio 25 insolubles en agua se puedan retirar totalmente de los textiles por enjuagado. El empleo de los silicatos de aluminio produce en un doble aspecto un alivio en las aguas residuales: 30 las cantidades de fósforo que llegan a las aguas residuales

se reducen considerablemente o bien se eliminan totalmente; además, los silicatos de aluminio no precisan de ningún oxígeno para su disociación biológica. Son de naturaleza mineral, sedimentan en las instalaciones clasificadoras o en las aguas naturales y cumplen por lo tanto las exigencias ideales para un sustituto del fosfato.

Pero también desde el punto de vista técnico del lavado y de la limpieza tienen ventajas en comparación con otros sustitutos del fosfato ya propuestos: estos absorben la suciedad teñida y ahorran por lo tanto agentes blanqueadores de efecto químico.

La invención se refiere asimismo a agentes de terminados para la realización del procedimiento reivindicado y que contiene sustancias ligadoras del calcio. Estas se caracterizan porque además de un compuesto inorgánico u orgánico como mínimo, de efecto lavador, blanqueador o limpiador, como compuesto ligador del calcio contienen los silicatos de aluminio arriba definidos. Además, en tales agentes pueden estar presentes los demás agentes auxiliares y aditivos usuales, en la mayoría de los casos en cantidades más reducidas.

El contenido en silicato de aluminio de tales agentes puede encontrarse en la zona de 5 - 95, preferentemente de 15 - 60 %.

Los agentes de la presente invención pueden contener además formadores de complejos o bien agentes de precipitación para el calcio, cuyo efecto, según la naturaleza química del agente se aprecia preferentemente en contenidos de un 2 - 15 %.

La cantidad de fosfatos inorgánicos y/o compuestos de fósforo orgánicos existentes en los agentes de la pre-

sente invención no deberá ser superior a un contenido total de fósforo en el agente de un 6 %, preferentemente de un 3 %.

Todas estas indicaciones de porcentos son porcientos en peso; se refieren a la sustancia activa sin agua (* AS).

A los compuestos de efecto lavador, blanqueador o limpiador, contenidos en los agentes de lavado o de limpieza pertenecen, por ejemplo, los agentes tensioactivos; los estabilizadores o inhibidores de espuma del tipo de los tensioactivos y no tensioactivos, reblandecedores de textiles, sustancias de armazón de reacción neutra o alcalina, agentes de blanqueo de efecto químico, así como estabilizadores y/o activadores para estos. Otros compuestos auxiliares y adicionales en la mayoría de los casos presentes en una cantidad más reducida, son, por ejemplo, los inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, portadores de la suciedad, enzimas, aclaradores, colorantes y odorantes, etc.

La composición típica de los agentes de lavado de textiles a emplear a temperaturas en la zona de 50 - 100°C se encuentran dentro del margen de la siguiente receta:

5 - 30 % de agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y/o zwitteriónicos

5 - 70 % de silicatos de aluminio (referido al AS)

2 - 45 % de formadores de complejos para el calcio

0 - 50 % de alcalis de lavado no capacitadas para la formación de complejos (= sustancias de armazón alcalinas)

0 - 50 % de agentes de blanqueo, así como otros aditivos existentes en la mayoría de los casos en cantidad más reducida en el agente de lavado.

Sigue a continuación una enumeración de las sustancias adecuadas para su empleo en los agentes de la presente invención.

5 Los agentes tensioactivos contienen en la molécula como mínimo un resto orgánico hidrófobo y un grupo aniónico, zwitteriónico o no iónico que le haga soluble en agua. En el resto hidrófobo se trata en la mayoría de los casos de un resto hidrocarburo alifático con 8 - 26, preferentemente 10 - 22 y especialmente 12 - 18 átomos de carbono o de un resto
10 to alquilaromático con 6 - 18, preferentemente 8 - 16 átomos de carbono alifático.

Como agentes tensioactivos aniónicos se pueden emplear, por ejemplo, los jabones de ácidos grasos naturales o sintéticos, preferentemente saturados, en caso dado
15 también de ácidos resínicos o nafténicos. Agentes tensioactivos aniónicos sintéticos son aquellos del tipo de los sulfonatos, sulfatos y de los carboxilatos sintéticos.

Como agentes tensioactivos del tipo sulfonato entran en consideración los alquilbencenosulfonatos (C_9-15 -alquilo), las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, así como disulfonatos, tal y como se obtienen, por ejemplo, de monocolefinas con enlace doble en la posición final o interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y ulterior
20 hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los alcanosulfonatos que se obtienen de los alcanos por sulfocloración o sulfoxidación y ulterior hidrólisis o bien neutralización, o bien por adición de bisulfito a olefinas. Otros agentes tensioactivos del tipo sulfonato son los ésteres de ácidos α -sulfograsos, por ejemplo,
25 los ácidos α -sulfónicos de ésteres de metilo o etilo hidroge-

nados del ácido graso de coco, de palma o de sebo.

Agentes tensioactivos adecuados del tipo sulfato son los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes primarios (por ejemplo, de alcoholes de grasa de coco, alcoholes de grasa de sebo o alcohol oleílico) y aquellos de alcoholes secundarios. También son adecuadas las alcanolamidas de ácido graso sulfatadas, los monoglicéridos de ácido graso ó los productos de reacción de 1 - 4 moles de óxido etilénico con alcoholes grasos primarios o secundarios o alquifenoles.

Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres o bien amidas de ácido graso de los ácidos hidroxil- o aminocarboxílicos o bien sulfónicos, tales como, por ejemplo, los sarcósidos de ácido graso, los glicolatos, lactatos, tauridos o isoetionatos de ácido graso.

Los agentes tensioactivos aniónicos se pueden emplear en forma de sus sales sódicas, potásicas y amónicas, así como sales solubles de bases orgánicas, tales como monodi- ó trietanolamina.

Como agentes tensioactivos no iónicos se pueden emplear los productos de adición de 4 - 40, preferentemente 4 - 20 moles de óxido etilénico con 1 mol de alcohol graso, alquifenol, ácido graso, amina grasa, amida de ácido graso o alcanosulfonamida. Son especialmente importantes los productos de adición de 5 - 16 moles de óxido etilénico con alcoholes de grasa de coco o de grasa de sebo, con alcohol oleílico o con alcoholes secundarios con 8 - 18, preferentemente 12 - 18 átomos de carbono, así como con mono- ó dialquifenoles con 6 - 14 átomos de carbono en los restos alquilo. Además de estos no-iónicos hidrosolubles son, sin embargo, también de interés los poliglicoléteres no, o bien no totalmente so-

lubles en agua, con 1 - 4 restos de etilenglicoléter por molé-
cula cuando se emplean junto con agentes tensioactivos no ión-
nicos o aniónicos.

5 Además, como agentes tensioactivos no iónicos,
se pueden emplear los productos de adición hidrosolubles con-
teniendo 20 - 250 grupos de etilenglicoléter y 10 - 100 gru-
pos de propilenglicoléter de óxido de etileno con polipropi-
lenglicol (= Pluronic [®]), alquilendiamin-polipropilengli-
col (= Tetronics [®]) y alquilpólipropilenglicoles con 1 -
10 10 átomos de carbono en la cadena alquilo, en los cuales la
cadena de polipropilenglicol actua como resto hidrófobo.

También se pueden emplear agentes tensioacti-
vos no iónicos del tipo de los aminoóxidos o sulfóxidos.

15 La capacidad de formación de espuma de los
agentes tensioactivos se puede aumentar o disminuir mediante
la combinación de tipos de agentes tensioactivos adecuados;
una disminución se puede lograr también mediante adición de
sustancias orgánicas no de la clase de los tensioactivos.

20 Como estabilizadores de espuma son adecuados,
ante todo en los agentes tensioactivos del tipo sulfonato o
sulfato, las carboxi- ó sulfobetainas de actividad capilar,
asi como los no-iónicos del tipo alquilolamida arriba mencio-
nados; además se han propuesto para esta finalidad los alcoh-
les grasos o los dioles superiores en posición final.

25 Una capacidad de espumación más reducida, de-
seable al trabajar en máquinas lavadoras, se logra en muchos
casos mediante la combinación de diferentes tipos de agentes
tensioactivos, por ejemplo, de sulfatos y/o sulfonatos con no-
iónicos y/o con jabones. En los jabones aumenta la amortigua-
30 ción de espuma con el grado de saturación y el índice de car-

bono del resto de ácido graso; los jabones de los ácidos grasos C_{20-24} saturados son, por esta razón, especialmente adecuados como amortiguadores de la espuma.

5 Entre los inhibidores de la espuma, no de la clase de los tensioactivos, pertenecen las aminotriazinas N-alquiladas, en caso dado conteniendo cloro, que se obtienen por reducción de 1 mol de cloruro cianúrico con 2 - 3 moles de una mono- y/o dialquilamina con 6 - 20, preferentemente 8 - 18 átomos de carbono en el resto alquilo. En forma similar
10 actúan las aminotriazinas propoxiladas y/o butoxiladas, por ejemplo, los productos que se obtienen por adición de 5 - 10 moles de óxido propilénico con 1 mol de melamina y ulterior adición de 10 - 50 moles de óxido butilénico a este derivado de óxido propilénico.

15 Asimismo son adecuados como inhibidores de espuma, no de la clase de los tensioactivos, los compuestos orgánicos insolubles en agua, tales como las parafinas ó las halogenoparafinas con puntos de fusión inferiores a $100^{\circ}C$, las cetonas C_{18} hasta C_{40} alifáticas, así como los ésteres de
20 ácido carboxílico alifáticos que en el resto ácido o en el resto alcohol, en caso dado también en ambos de estos restos, contienen como mínimo 18 átomos de carbono (por ejemplo, triglicéridos ó ésteres de alcohol graso de ácidos grasos); se pueden emplear ante todo en las combinaciones de agentes ten-
25 sioactivos del tipo sulfato y/o sulfonato con jabones para la amortiguación de la espuma.

Los no-iónicos de espumación especialmente débiles, que se pueden emplear tanto por sí solos como también en combinación con los agentes tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos y no iónicos, y que reducen la capacidad de formación
30

de espuma de los agentes tensioactivos de fuerte formación de espuma, son los productos de adición de óxido propilénico con los mencionados polietilenglicoléteres de actividad capilar, así como los productos de adición, asimismo ya descritos, de 5 óxido etilénico con polipropilenglicoles y con alquilendiaminopolipropilenglicoles o bien con C₁₋₁₀-alquilo-polipropilenglicoles.

Como sustancias de armazón son adecuadas las sales inorgánicas u orgánicas de reacción debilmente ácida, 10 neutra o alcalina.

Sales de reacción ligeramente ácida, neutra o alcalina, utilizables según la presente invención, son, por ejemplo, los bicarbonatos, carbonatos, boratos o silicatos de alcalis, alcalisulfatos así como las sales alcalinas de ácidos 15 sulfónicos, carboxílicos y sulfocarboxílicos orgánicos, no capilar-activos, conteniendo 1 - 8 átomos de carbono. Entre estas se encuentran, por ejemplo, las sales hidrosolubles del ácido benceno-, tolueno- o xilenosulfónico, las sales hidrosolubles del ácido sulfoacético, ácido sulfobenzoico o de ácidos 20 sulfodicarboxílicos.

Los compuestos mencionados al principio como formadores de complejos o bien como agentes de precipitación para el calcio se pueden utilizar en general como sustancias de armazón; estas pueden estar por lo tanto presentes en los 25 agentes de la presente invención en mayores cantidades a las que serian necesarias para cumplir su función como formadoras de complejos o bien como agentes de precipitación.

Los componentes de los productos a emplear preferentemente como agentes de lavado de textiles, o bien como 30 agentes de limpieza del hogar, especialmente las sustancias

de armazón, se seleccionan en la mayoría de los casos de manera que el pH de una solución al 1 % del preparado se encuentre en la mayoría de los casos entre 7 - 12. Aquí tienen, por ejemplo, los agentes de lavado finos en la mayoría de los casos una reacción neutra hasta debilmente alcalina (pH = 7 - 9,5), mientras los agentes de reblandecimiento, prelavado y lavado por hervir se ajustan más fuertemente alcalinos (pH = 9,5 - 12, preferentemente 10 - 11,5). Si para fines de limpieza especiales se necesita un pH más elevado, entonces éste se puede ajustar fácilmente mediante el empleo de silicatos alcalinos con proporciones $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ adecuadas, o de alcalis cáusticos.

De entre los compuestos que sirven como blanqueadores, suministradores en agua de H_2O_2 , tienen especial importancia el tetrahidrato de perborato sódico ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y el monohidrato ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Pero también se pueden emplear otros boratos suministradores de H_2O_2 , por ejemplo, el perborax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$). Estos compuestos se pueden sustituir parcial o totalmente por otros portadores de oxígeno activo, especialmente por peroxihidrato, tales como peroxicarbonatos ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$), peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, compuestos de úrea- H_2O_2 ó melamina- H_2O_2 , así como por sales perácidas suministradoras de H_2O_2 , tales como, por ejemplo, caroatos (KHSO_5), perbenzoatos o peroxifitalatos.

Se recomienda incorporar los estabilizadores usuales solubles y/o insolubles en agua para los compuestos peroxi junto con estos en cantidades de un 0,25 - 10 % en peso. Como estabilizadores insolubles en agua, que ascienden preferentemente por ejemplo a un 1 - 8, especialmente a un 2 - 7 % del peso de la totalidad del preparado, se pueden em-

plear los silicatos de magnesio, obtenidos en la mayoría de los casos por precipitación de soluciones acuosas, $MgO:SiO_2 = 4:1$ a $1:4$, preferentemente $2:1$ a $1:2$, y especialmente $1:1$. En su lugar se pueden emplear otros silicatos de metal alcalino-térreo, cadmio o estaño de composición correspondiente. También los óxidos de estaño hidratados son adecuados como estabilizadores. Los estabilizadores hidrosolubles que pueden estar presentes junto con los insolubles en agua son los formadores de complejos orgánicos, cuya cantidad puede ascender a un 0,25 - 5, preferentemente a un 0,5 - 2,5 % del peso de la totalidad del preparado.

Para lograr al lavar, ya a temperaturas inferiores a $80^{\circ}C$, especialmente en la zona de $60 - 40^{\circ}C$, un efecto blanqueador suficientemente satisfactorio se incorporan preferentemente en los preparados componentes blanqueadores que contengan activador.

Como activadores para percompuestos suministrados en agua de H_2O_2 sirven determinados compuestos N-acílicos, O-acílicos formadores con este H_2O de perácidos orgánicos especialmente compuestos acetílicos, propiónílicos o benzóílicos, así como carbonatos o bien pirocarbonatos. Compuestos utilizables son, entre otros: aminas N-diaciladas y N,N'-tetraaciladas, tales como, por ejemplo, N,N,N',N'-tetracetilmetilendiamina o bien -etilendiamina, N,N-diacetil-anilina y N,N-diacetil-p-toluidina, o bien hidantoinas 1,3-diaciladas, alquil-N-sulfonil-carbonamidas, por ejemplo, N-metil-N-mesil-acetamida, N-metil-N-mesil-benzamida, N-metil-N-mesil-p-nitrobenzamida y N-metil-N-mesil-p-metoxibenzamida, hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles aciladas o urazolas, tales como por ejemplo, la hidrazida de ácido monoacetilmaleínico, hidro-

xilaminas O,N,N-trisustituidas, tales como, por ejemplo, O-ben-
zoil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-acetil-N,N-succinil-hidro-
xilamina, O-p-metoxibenzoil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-p-
nitrobenzoil-N,N-succinilhidroxilamina y O,N,N-triacetil-hi-
5 droxilamina, N,N'-diacil-sulfurilamidas, tales como por ejem-
plo, N,N'-dimetil-N,N'-diacetil-sulfurilamida, y N,N'-dietil-
N,N'-dietil-N,N'-dipropionil-sulfurilamida, triacilcianuratos,
por ejemplo, triacetil- ó tribenzoilcianurato, anhídridos de
ácido carboxílico, por ejemplo, anhídrido de ácido benzoico,
10 anhídrido de ácido m-clorobenzoico, anhídrido de ácido ftáli-
co, anhídrido de ácido 4-cloroftálico, ésteres de azucar, ta-
les como por ejemplo, pentaacetato de glucosa, 1,3-diacil-4,5-
diaciloxi-imidazolidinas, por ejemplo, los compuestos 1,3-di-
formil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-diaceto-
15 xi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-dipropioniloxi-imidazolidi-
na, glicolurilos acilados, tal como, por ejemplo, tetrapropio-
nilglicolurilo o diacetil-dibenzoil-glicolurilo, 2,5-diceto-
piperazinas diaciladas, tales como, por ejemplo, 1,4-diacetil-
2,5-dicetopiperazina, 1,4-dipropionil-2,5-dicetopiperazina,
20 1,4-dipropionil-3,6-dimetil-2,5-dicetopiperazina, los produc-
tos de acetilación o bién de benzoilación de propilendiúrea
o bién 2,2-dimetil-propilendiúrea (2,4,6,8-tetraaza-biciclo-
(3,3,1)-nonan-3,7-diona ó bien su derivado 9,9-dimetílico),
las sales sódicas del ácido p-(etoxicarboniloxi)-benzoico y
25 ácido p-(propoxicarboniloxi)-bencenosulfónico.

Los compuestos de cloro activo que sirven co-
mo blanqueadores pueden ser de naturaleza inorgánica u orgá-
nica.

A los compuestos de cloro activo inorgánicos
30 pertenecen los hipocloritos alcalinos, que se pueden emplear

especialmente en forma de sus sales mixtas o bien compuestos de adición a ortofosfatos o a fosfatos condensados, tal como por ejemplo a piro- y polifosfatos o a silicatos alcalinos.

Si los agentes auxiliares de lavado contienen monopersulfatos y cloruros, entonces en solución acuosa se forma cloro activo.

Como compuestos de cloro activo orgánicos entran especialmente en consideración los compuestos de N-cloro en los cuales uno o dos átomos de cloro están enlazados a un átomo de nitrógeno, conduciendo preferentemente la tercera valencia de los átomos de nitrógeno a un grupo negativo, especialmente a un grupo CO ó SO₂. A estos compuestos pertenecen el ácido dicloro- y triclorocianúrico o bien sus sales, las alquilguanidas o alquilbiguanidas, las hidantoinas cloradas y melaminas cloradas.

En los preparados de la presente invención pueden estar contenidos, además, portadores de la suciedad que mantengan suspendida en la flota la suciedad soltada de las fibras y de esta manera eviten un engrisamiento. Para esto son adecuados los coloides hidrosolubles, en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, tales como por ejemplo, las sales hidrosolubles de ácidos carboxílicos polímeros, cola, gelatina, sales de ácidos étercarboxílicos ó ácidos étersulfónicos de la fécula o de la celulosa, ó las sales de ésteres ácidos de ácido sulfónico de la celulosa o de la fécula. Para esta finalidad también son adecuadas las poliamidas hidrosolubles que contienen grupos ácidos. Además, se pueden emplear preparaos de féculas solubles y otros productos de féculas diferentes a los arriba mencionados, tales como, por ejemplo, féculas disociadas, féculas de aldehidos, etc. También se puede emplear la polivinilpirrolidona.

Los preparados de enzimas a emplear son en la mayoría de los casos una mezcla de enzimas de distinto efecto, por ejemplo, de proteasas, carbohidrasas, esterases, lipasas, oxidoreductasas, catalasas, peroxidasas, ureasas, isomerasas, liasas, transferasas, desmolasas o nucleasas. De especial interés son las enzimas obtenidas de las cepas de bacterias o de hongos tales como *Bacillus subtilis* ó *Streptomyces griseus*, especialmente las proteasas o amilasas que son relativamente estables con respecto a los alcalis, a los percompuestos y los agentes tensioactivos aniónicos y que aún tienen actividad a temperaturas hasta 70°C.

Los preparados de enzimas se comercian por los fabricantes en la mayoría de los casos como soluciones acuosas de las sustancias activas o como polvos, granulados o bien como productos pulverizables en frío. Como agente de mezcla contienen frecuentemente sulfato sódico, cloruro sódico, alcaliorto-, piro- ó polifosfatos, especialmente tripolifosfato. Se da especial valor a los preparados libres de polvo; estos se obtienen en forma en si conocida por incorporación de los no iónicos oleginosos o en forma de pasta, o bien por granulación con ayuda de fusiones de sales que contienen agua de cristal en la propia agua de cristal.

Se pueden incorporar enzimas que son específicas para una clase de suciedad determinada, por ejemplo, proteasas o amilasas o lipasas; con preferencia se emplean combinaciones de enzimas de distinto efecto, especialmente combinaciones de proteasas y amilasas.

Los agentes de lavado pueden contener como blanqueadores ópticos para el algodón especialmente derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico ó bien sus sales de me-

tal alcalino. Son adecuadas, por ejemplo, las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazin-6-il-amino)-estilben-2,2'-disulfónico o los compuestos de constitución similar que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino o un grupo 2-metoxietilamino. Como blanqueadores para fibras de poliamida entran en consideración aquellas del tipo de las 1,3-diaril-2-pirazolinas, por ejemplo, el compuesto 1-(p-sulfamoilfenil)-3-(p-clorofenil)-2-pirazolina, así como los compuestos de constitución análoga que en lugar del grupo sulfamoilo llevan, por ejemplo, el grupo metoxicarbonilo, 2-metoxietoxicarbonilo, el grupo acetilamino o el grupo vinilsulfonilo. Blanqueadores de poliamida utilizables son, además, las aminocumarinas sustituidas, por ejemplo, la 4-metil-7-dimetilamino- ó la 4-metil-7-dietilaminocumarina. Como blanqueadores de poliamida son asimismo adecuados los compuestos 1-(2-benzimidazolil)-2-(1-hidroxietil-2-benzimidazolil)-etileno y 1-etil-3-fenil-7-dietilamino-carboestirilo. Como blanqueadores para fibras de poliéster y poliamida son adecuados los compuestos 2,5-di-(2-benzoxazolil)-tiofeno, 2-(2-benzoxazolil)-nafto/2,3-b/tiofeno y 1,2-di-(5-metil-2-benzoxazolil)-etileno. Además se pueden emplear blanqueadores del tipo del 4,4'-diestirildifenilo sustituido, por ejemplo, el compuesto 4,4'-bis-(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo. Asimismo se pueden emplear las mezclas de los blanqueadores antes mencionados.

De especial interés práctico son los agentes de la presente invención de constitución pulverulenta hasta granulada, que se pueden preparar según todos los procedimientos conocidos en la industria.

Así se pueden mezclar, por ejemplo, los sili-

catos de aluminio pulverulentos en forma sencilla con los demás componentes de los agentes de lavado, pulverizándose los productos oleginosos o pastosos, tales como, por ejemplo, los no iónicos, sobre el polvo. Otra posibilidad de obtención consiste en la incorporación de los silicatos de aluminio en los demás componentes del agente presenten en forma de pasta acuosa que entonces, mediante procesos de cristalización o por secado del agua bajo calor se transforma en un polvo. Después del secado en caliente, por ejemplo, sobre cilindros o en torres de pulverización, se pueden incorporar entonces los compuestos sensibles al calor y a la humedad, tales como los componentes de blanqueo y activadores de éste, las enzimas, las sustancias antimicrobiales, etcétera.

Ejemplos

15 Se describe primeramente la obtención de los silicatos de aluminio terminados, a emplear, y para lo cual no se solicita protección.

En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcló la solución de aluminato diluida con agua desionizada, bajo fuerte agitación, con la solución de silicato. Ambas soluciones tenían temperatura ambiente. Bajo reacción exotérmica se formó como producto de precipitación primario un silicato de aluminio sódico, amorfo bajo los rayos X. Después de agitar fuertemente durante 10 minutos se transfirió la suspensión del producto precipitado a un depósito de cristalización donde se mantuvo durante algún tiempo a temperatura más elevada con el fin de cristalizar. Después de separar por succión la lejía de la pulpa de cristal y lavar ulteriormente con agua desionizada hasta que el agua de lavado saliente te-

nía un pH de aproximadamente 10, se secó la torta de filtración. Siempre que se varió esta forma de obtención general esto se mencionará expresamente en la parte especial. Así, por ejemplo, en algunos casos se empleó para ensayos de aplicación la suspensión homogenizada y no cristalizada del producto de precipitación, o bien la pulpa de cristal. Los contenidos de agua se determinaron calentando los productos durante una hora a 800°C.

En la obtención de los silicatos de aluminio microcristalinos, caracterizados por el sufijo "m", se mezcló la solución diluida con agua desionizada con la solución de silicato y se trató con un agitador intenso de altas revoluciones (10 000 r.p.m; fabricación "Ultraturrax" de la firma Jahke und Kunkel IKA-Werk, Staufen/Breisgau/Republica Federal Alemana). Después de agitar fuertemente durante 10 minutos se transformó la suspensión del producto de precipitación amorfo en un depósito de cristalización, evitándose la formación de cristales grandes mediante agitación de la suspensión. Después de separar por succión la lejía de la pulpa cristalina y lavar ulteriormente con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía al salir un pH de aproximadamente 10, se secó el residuo de filtración, después se malturó en un molino de bolas y en un separador centrífugo (Mikroplex-Windsichter de la Firma Alpine, Augsburg, Republica Federal Alemana) se separó en dos fracciones de las cuales la mas fina no contenía partes superiores a 10 μ . La granulometría se determinó con ayuda de una báscula de sedimentación.

El grado de cristalización de un silicato de aluminio se puede determinar de la intensidad de las líneas de interferencia de un diagrama de difracción de rayos X del

producto correspondiente en comparación con los diagramas correspondientes de productos amorfos a los rayos X o bien totalmente cristalizados.

Todas las indicaciones de % son % en peso.

5 La capacidad de ligar calcio de los silicatos de aluminio se determinó de la manera siguiente:

10 1 litro de una solución acuosa conteniendo 0,594 g de CaCl_2 (= 300 mg $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ$ dH (dureza alemana)) y ajustada con NaOH diluido a un pH de 10 se mezcla con 1 g de silicato de aluminio (referido a AS). Después se agita la suspensión durante 15' a una temperatura de $22^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$. Después de separar por filtración el silicato de aluminio se determina la dureza restante x del filtrado. De esto se calcula la capacidad de ligar calcio en mg de CaO/g de AS según la fórmula: $(30 - x) \cdot 10$.

15 Si la capacidad de ligar calcio se determina a temperaturas más elevadas, por ejemplo, a 60°C , se hallan por lo general mejores valores que a 22°C . Esta circunstancia caracteriza los silicatos de aluminio en comparación con la mayoría de los formadores de complejos solubles hasta ahora propuestos para su empleo en agentes de lavado y su empleo representa un avance técnico especial.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio I:

25 Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de la composición: 17,7 % de Na_2O , 15,8 % de Al_2O_3 , 66,6 % de H_2O
0,15 kg de sosa cáustica
30 9,420 kg de agua

5 2,445 kg de una solución de silicato sódico al 25,8 % preparado de silicato comercial y ácido silícico fácilmente soluble en alcali, de la composición $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$

Cristalización: 24 horas a 80°C

Secado: 24 horas a 100°C

10 Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$ (= 21,6 % H_2O)

Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad de ligar calcio: 150 mg de CaO/g de AS

Secando el producto, así obtenido, durante una hora a 400°C se obtiene un silicato de aluminio Ia de la composición

15 $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 2,0 \text{ H}_2\text{O}$ (= 11,4 % H_2O)

que asimismo adecuado para los fines de la presente invención.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio II:

20 Precipitación: 2,115 kg de solución de aluminato de la composición: 17,7 % de Na_2O , 15,8 % de Al_2O_3 , 66,5 % de H_2O

0,585 kg de sosa cáustica

9,615 kg de agua

25 2,685 kg de una solución de silicato sódico de la composición $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ SiO}_2$ (obtenida como indicado bajo I)

Cristalización: 24 horas a 80°C

Secado: 24 horas a 100°C y 20 Torr
Composición: 0,8 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,655 SiO₂ .
5,2 H₂O

Grado de cristalización: totalmente cristalino

5 Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS

También este producto se puede deshidratar mediante secado
ulterior (1 hora a 400°C) hasta la composición



10 Este producto de deshidratación IIIa es asimismo adecuado para
los fines de la presente invención.

Los silicatos de aluminio I y II muestran en
el diagrama de difracción de rayos X las siguientes líneas
de interferencia:

valores d, recogidos con radiación Cu-K en Å

	I	II
15	-	14,4
	12,4	-
	-	8,8
	8,6	-
20	7,0	-
	-	4,4 (+)
	4,1 (+)	-
	-	3,8 (+)
	3,68 (+)	-
25	3,38 (+)	-
	3,26 (+)	-
	2,96 (+)	-
	-	2,88 (+)
	-	2,79 (+)
30	2,73 (+)	-
	-	2,66 (+)
	2,60 (+)	-

		0,150 kg de sosa cáustica, 9,420 kg de agua 2,445 kg de una solución de silicato sódico al 25,8 % de la composición : $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ SiO}_2$ (obtenido como indicado bajo I)
5	Cristalización:	no ha lugar
	Secado:	24 horas a 100°C , después 1 hora a 400°C
10	Composición:	$0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 0,1 \text{ H}_2\text{O}$
	Grado de cristalización:	amorfo a los rayos X
	Capacidad de ligar calcio:	Por el amplio secado del precipitado amorfo se redujo la capacidad de ligar calcio a 20 mg de CaO/g de AS; el producto no era utilizable para los fines de la presente invención.
15		
	Condiciones de obtención para el silicato de aluminio V:	
20	Precipitación :	4,17 kg de aluminato sólido de la composición: 38 % de Na_2O , 62 % de Al_2O_3 10,83 kg de una solución al 34,9 % de silicato sódico de la composición $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$
25	Cristalización:	no ha lugar
	Secado:	24 horas a 100°C
	Composición:	$1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
	Grado de cristalización:	amorfo a los rayos X
	Capacidad de ligar calcio:	140 mg de CaO/g de AS

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio VI:

- 5 Precipitación: 8,37 kg de solución de aluminato de la composición: 20,0 % de Na_2O , 10,2 % de Al_2O_3 , 69,8 % de H_2O
0,09 kg de sosa cáustica
5,34 kg de agua
1,20 kg de ácido silícico microcristalino (Aerosil ^R)
- 10 Cristalización: no ha lugar
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 6,7 \text{ H}_2\text{O}$
Grado de cristalización: amorfo a los rayos X
- 15 Capacidad de ligar calcio: 145 mg de CaO/g de AS.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio VII:

- 20 Precipitación: 3,255 kg de solución de aluminato de la composición: 17,7 % de Na_2O , 15,8 % de Al_2O_3 , 66,5 % de H_2O
0,060 kg de sosa caustica
9,465 kg de agua
2,22 kg de una solución al 34,9 % de silicato sódico de la composición: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$
- 25 Cristalización: no ha lugar
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$
(= 6 % de H_2O)

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X

Capacidad de ligar calcio: 150 mg de CaO/g de AS

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio VIII:

5 Precipitación: 2,115 kg de solución de aluminato de
la composición: 17,7 % de
Na₂O, 15,8 % de Al₂O₃, 66,5
% de H₂O
0,585 kg de sosa caustica
9,615 kg de agua
10 2,685 kg de una solución al 25,8 %
de silicato sódico de la com
posición: 1 Na₂O . 6 SiO₂

Cristalización: no ha lugar

Secado: 24 horas a 100°C

15 Composición: 0,8 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,65 SiO₂ . 4
H₂O

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X

Capacidad de ligar calcio: 60 mg de CaO/g de AS

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio IX:

20 Precipitación: 3,41 kg de solución de aluminato de
la composición: 21,4 % de
Na₂O, 15,4 % de Al₂O₃, 63,2 %
de H₂O

10,46 kg de agua

25 1,13 kg de una solución al 34,9 % de
silicato de sodio de la com-
posición 1 Na₂O . 3,46 SiO₂

Cristalización: no ha lugar

Secado: 24 horas a 100°C
Composición: 1 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 1 SiO₂ . 1,4 H₂O
Grado de cristalización: amorfo a los rayos X
Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS.

5 Condiciones de obtención para el silicato de aluminio X:

Precipitación: 2,835 kg de solución de aluminato de
la composición: 14,2 % de
Na₂O, 17,2 % de Al₂O₃, 68,6
% de H₂O

10

6,93 kg de agua

5,235 kg de una solución al 34,9 % de
silicato sódico de la compo-
sición: 1 Na₂O . 3,46 SiO₂

Cristalización: no ha lugar

15

Secado: 24 horas a 100°C

Composición: 1 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 5 SiO₂ . 2,8 H₂O

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X

Capacidad de ligar calcio: 100 mg de CaO/g de AS

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XI:

20 Precipitación: 2,86 kg de solución de aluminato de
la composición 13,8 % de Na₂O
16,7 % de Al₂O₃, 69,5 % de
H₂O

6,01 kg de agua

25

6,13 kg de una solución al 34,9 % de
silicato sódico de la composi-
ción: 1 Na₂O . 3,46 SiO₂

Cristalización: no ha lugar

Secado: 24 horas a 100°C
Composición: aprox. 1 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 6 SiO₂ . 3,2 H₂O
Grado de cristalización: amorfo a los rayos X
Capacidad de ligar calcio: 60 mg de CaO/g de AS

5 Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XII:

Precipitación: 201 kg de solución de aluminato de la
composición: 20,0 % de Na₂O,
10,2 % de Al₂O₃, 69,8 % de H₂O
1,395 kg de sosa caustica
9,405 kg de agua
2,19 kg de una solución al 25,8 % de
silicato sódico de la composi-
ción: 1 Na₂O . 6 SiO₂ (obteni-
do como indicado bajo I)

10
15 Cristalización: 24 horas a 80°C
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: 0,9 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2 SiO₂ . 3 H₂O
Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad de ligar calcio: 160 mg de CaO/g de AS

20 Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XIII:

Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de
la composición: 17,7 % de
Na₂O, 15,8 % de Al₂O₃, 66,5
% de H₂O

25
0,150 kg de sosa caustica
9,420 kg de agua
2,445 kg de una solución al 25,8 % de
silicato sódico de la compo-

sición: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ SiO}_2$ (obtenido como indicado bajo I)

Cristalización: 24 horas a 80°C

5 Para la obtención del silicato de aluminio potásico se separó la lejía por succión, el residuo se lavó con agua y se suspendió en una solución acuosa conteniendo KCl. Después de calentar durante 30' a $80 - 90^\circ\text{C}$ se separó por filtración y se lavó.

Secado: 24 horas a 100°C

10 Composición: $0,28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,62 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$

Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS

Condiciones para la obtención de silicato de aluminio XIV:

15 Precipitación: 8,450 kg de solución de aluminato de la composición: 11,3 % de Na_2O 18,7 % de Al_2O_3 , 70,0 % de H_2O 6,550 kg de una solución al 34,9 % de silicato sódico de la composición $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$

20

Cristalización: no ha lugar

Secado: no ha lugar

Composición: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X

25 Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS

Condiciones para la obtención de silicato de aluminio XV:

Precipitación: como para el silicato de aluminio XIV

Cristalización: 24 horas a 80°C

Secado: no ha lugar
Composición: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$
Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS

5 Condiciones para la obtención del silicato de boro XVI:

Precipitación: 3,20 kg de solución de borato de la
composición 19,7 % de Na_2O ,
19,7 % de B_2O_3 , 60,6 % de H_2O
9,55 kg de agua

10 2,25 kg de una solución al 34,5 % de
silicato sódico de la compo-
sición: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$

Cristalización: 24 horas a 80°C

Secado: 24 horas a 100°C y 20 Torr

15 Composición: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$

Grado de cristalización: principalmente cristalino

Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS

20 Los tamaños de partículas primarias de los silicatos de alu-
minio o bien de boro I - XVI aquí descritos se encontraban en
la zona de 10 - 45 μ .

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio Im:

Precipitación: Como para el silicato de aluminio I

Cristalización: 6 horas a 90°C

Secado: 24 horas a 100°C

25 Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3$
 H_2O (= 21,6 % H_2O)

Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio IIIm:

Precipitación: como para el silicato de aluminio II

Cristalización: 12 horas a 90°C

5 Secado: 24 horas a 100°C y 20 Torr

Composición: 0,8 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,655 SiO₂ .
5,2 H₂O

Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad de ligar calcio: 145 mg de CaO/g de AS

10 Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XIIIm:

Precipitación: como para el silicato de aluminio XII

Cristalización: 6 horas a 90°C

Secado: 24 horas a 100°C

Composición: 0,9 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2 SiO₂ . 3H₂O

15 Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad de ligar calcio: 175 mg de CaO/g de AS

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XIIIIm:

Precipitación: como para el silicato de aluminio XIII

Cristalización: 6 horas a 90°C

20 Para la obtención del silicato de aluminio potásico se separó la lejía por succión, el residuo se lavó con agua y se suspendió en una solución acuosa conteniendo KCl. Después de calentar durante 30' a 80 - 90°C se separó por filtración y se lavó.

25 Secado: 24 horas a 100°C

Composición: 0,28 Na₂O . 0,62 K₂O . 1 Al₂O₃ .
2,05 SiO₂ . 4,3 H₂O

- Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad de ligar calcio: 180 mg de CaO/g de AS
- Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XVm:
- Precipitación: como para el silicato de aluminio XIV
- 5 Cristalización: 24 horas a 80°C
- Secado: la torta de filtración no se secó, sino después de lavar se suspendió en agua y en esta forma se empleó para las comprobaciones de empleo.
- 10 Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$
- Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS
- Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XVIIIIm:
- Precipitación: como para el silicato de aluminio XIV
- 15 Cristalización: 6 horas a 90°C
- Secado: 24 horas a 100°C
- Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4,4 \text{ H}_2\text{O}$
- Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad de ligar calcio: 172 mg de CaO/g de AS
- 20 Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XIXm:
- Precipitación: 2,96 kg de solución de aluminato de la composición 17,7 % de Na_2O
15,8 % de Al_2O_3 , 66 % de H_2O
0,51 kg de sosa caustica
- 25 8,45 kg de agua
3,00 kg de una solución comercial de silicato sódico de la composi

		ción: 8,0 % de Na ₂ O, 26,9 % de SiO ₂ , 65,1 % de H ₂ O
	Cristalización:	12 horas a 90°C
	Secado:	12 horas a 100°C
5	Composición:	0,93 Na ₂ O . 1 Al ₂ O ₃ . 2,75 SiO ₂ . 5,5 H ₂ O
	Grado de cristalización:	totalmente cristalino
	Capacidad de ligar calcio:	125 mg de CaO/g de AS
	Condiciones para la obtención del silicato de aluminio XXm:	
10	Precipitación:	0,76 kg de solución de aluminato de la composición 36,0 % de Na ₂ O 59,0 % de Al ₂ O ₃ , 5,0 % de H ₂ O 0,94 kg de sosa caustica 9,49 kg de agua
15		3,94 kg de una solución comercial de silicato sódico de la compo- sición 8,0 % de Na ₂ O, 26,9 % de SiO ₂ , 65,1 % de H ₂ O
	Cristalización:	12 horas a 90°C
20	Secado:	12 horas a 100°C
	Composición:	0,9 Na ₂ O . 1 Al ₂ O ₃ . 3,1 SiO ₂ . 5 H ₂ O
	Grado de cristalización:	totalmente cristalino
	Capacidad de ligar calcio:	110 mg de CaO/g de AS

25 La distribución del tamaño de partículas, de-
terminado por análisis de sedimentación, de los productos
microcristalinos arriba descritos Im - XIIIIm y XVIIIm - XXm
se encontró dentro del margen siguiente:

> 40 μ = 0 % Máximo de tamaño de partícula: 3 - 6 μ
< 10 μ = 85 - 95 %
< 8 μ = 50 - 95 %

5 La distribución del tamaño de partículas del producto XVM se encontraba en la zona siguiente:

> 40 μ = 0 % Máximo de tamaño de partícula: 1 - 3 μ
< 10 μ = 100 %
< 8 μ = 99 %

10 Los componentes salinos contenidos en los agentes de lavado y agentes auxiliares de lavado de los ejemplo - agentes tensioactivos salinos, otras sales orgánicas así como sales inorgánicas - estaban presentes como sales sódicas, siempre que no se indique expresamente otra cosa. Esto vale también para los retardadores de la precipitación que para mayor sencillez se denominan con el nombre de los ácidos correspondientes. Las denominaciones o bien abreviaciones empleadas significan:

15 "ABS" la sal de un ácido alquilbencenosulfónico obtenida por condensación de olefinas de cadena recta con benceno y sulfonación del alquilbenceno así formado, con 10 - 15, preferentemente 11 - 13 átomos de carbono en la cadena alquilo,

"HPK-sulfonato" un sulfonato obtenido de un éster metílico de ácido graso de palma hidrogenado por sulfonación con SO_3 ,

25 "OA + EO" ó bien "TA + x EO" los productos de adición de óxido etilénico (EO) con alcohol olefílico (OA) o bien con alcohol graso de sebo (TA) (Índice de iodo = 0,5), caracterizando el número indicado para x la cantidad molar de óxido etilénico adicionado a 1 mol de alcohol,

"NTA" ó bien "EDTA" las sales del ácido nitrilotriacético
o bien del ácido etilendiamintetraacético,
"HEDP" la sal del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico,
"DMDP" la sal del ácido dimetilaminometano-difosfónico,
5 "CMC" la sal de la celulosa carboximetilica.

Los efectos de lavado logrados según la presente invención con silicatos de aluminio se demostraron mediante ensayos de lavado en trapos de algodón no aprestados o bien no aprestados para fácil cuidado (= antiarrugable),
10 o bien en tejidos mixtos de poliéster y algodón aprestado con un ensuciamiento de ensayo de hollín, óxido de hierro, caolina y grasa de la piel (Tejidos de ensayo preparados por el "Wäschereiforschungsinstitut"Krefeld).

Los ensayos se realizaron con agua de la red
15 de 16°dH en parte en el Launderometer, en parte en una máquina lavadora de tambor de 4 kg usual en el mercado (25 l de lejía). En el Launderometer se alimentó cada recipiente con 2 trapos de ensayo de 2,1 g cada uno y dos trapos sin ensuciar del mismo material con asimismo 2,1 g de peso. La máquina de
20 lavar se cargó con 6 trapos de ensayo, cada uno de 20 x 20 cm de tamaño y 3,8 kg de tejido sin ensuciar de la misma clase.

Las concentraciones de silicato de aluminio de las flotas de tratamiento se refieren - al igual que los contenidos en silicato de aluminio de las recetas de agente
25 de lavado - al componente anhidro del producto (determinado por deshidratación durante una hora a 800°C); esto vale también para el empleo de suspensiones del producto de precipitación amorfo a los rayos X o bien para la pulpa de cristal.

Los tiempos de lavado indicados en los distin-

tos ensayos se refirieren a la duración del tratamiento a la temperatura mencionada, incluyendo el tiempo de calentamiento. Para enjuagar se empleó agua de la red fría.

5 El lavado de los trapos en el Launderometer
fué seguido de cuatro enjuagados de los mismos con agua de
la red durante 30"; En los ensayos efectuados en una máquina
de lavar usual en el mercado estaba determinado el desarrollo
de los procesos de lavado y de enjuagado por el automatismo
del programa de lavado, tal y como está previsto para el ma-
10 terial textil a lavar en cada caso. Después de secar y plan-
char los textiles se midió su valor de remisión en un fotó-
metro luz-eléctrico "Elrepho" de la firma Zeiss bajo el fil-
tro 6 (máximo de permeabilidad a 461 nm). Los tejidos de en-
sayo empleados en los ensayos tienen en su estado nuevo un
15 valor de remisión de aprox. 43.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra el efecto de lavado de
distintos silicatos de aluminio a emplear según la presente
invención sin la adición de ulteriores componentes de efec-
20 to lavador.

Condiciones de trabajo: algodón sin aprestar

10 g/l de silicato de aluminio

Proporción de flota : 1 : 12

Lavado 30' a 90°C en el Launderometer

25 Cada vez en un ensayo paralelo se determinó la eliminación de
la suciedad con agua sin ningún ulterior aditivo o bien bajo
adición de 10 g/l de tripolifosfato. Los "valores de agua ó
bien de tripolifosfato" determinados se aprecian, al igual
que los demás valores, de la relación a continuación:

	Aditivo	Remisión
	ningún aditivo	42,4
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	76,8
	Silicato de aluminio I	68,0
5	" " " II	66,0
	" " " III	67,5
	" " " IV	50,5
	" " " VIII	62,0
	" " " XIII	69,3
10	" " " XIV †)	66,0
	" " " XV †	69,4
	" " boro XVI	66,0

15 †) estos silicatos de aluminio se emplearon como pulpa de precipitación o bien de cristal, sin embargo después de separar por decantación la solución acuosa sobrenadante.

Ejemplo 2

20 Para demostrar la mejora del efecto de lavado de un agente de lavado conteniendo silicato de aluminio - obtenido por mezcla del silicato de aluminio seco con perborato, un retardador de la precipitación y un polvo de lavado que no contenía los tres componentes antes mencionados, obtenido por pulverización en caliente - mediante adición de formadores de complejos o bien agentes de precipitación para calcio, sirvieron agentes de lavado de la siguiente composición:

- 25
- 5,3 % de ABS
 - 2,0 % de TA + 14 EO
 - 2,8 % de jabón $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$
 - 0 ó bien 4,2 % de formadores de complejos o bien agentes de precipitación para el calcio

- 45,0 % de silicato de aluminio Ia
- 22,1 % de perborato
- 2,5 % de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$
- 1,2 % de CMC
- 5 1,7 % de MgSiO_3
- 2,1 % de Na_2SO_4
- 11,1 % de H_2O

Condiciones de trabajo:

- Algodón aprestado
- 10 9 g/l de agente de lavado
- Proporción de flota: 1:12
- 30' a 90°C en el Launderometer

Los resultados se aprecian en la relación a continuación:

15	Formadores de complejos o bien agente de precipitación para calcio (como sales de Na)	Remisión
	ningún aditivo	64,0
	Acido oxálico	68,0
	Acido tartárico	66,0
20	Acido cítrico	68,5
	Acido O-carboximetil-tartrónico	74,8
	Acido O-carboximetil-metiltartrónico	75,7
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	71,0
	Alanina	68,9
25	Acido glutámico	72,0
	Acido nitrilotriacético	71,0
	Acido etilendiamin-tetraacético	67,5
	Acido N,N-dimetilamino-metanodisulfónico	71,0
	Acido poliacrílico	69,5
30	Acido polihidroxi-policarboxílico I ⁺)	71,7
	Acido polihidroxi-policarboxílico II ⁺)	72,0

4) Estas dos muestras de sustancia se habian obtenido por polimerización de acroleina y tratamiento del polímero según Cannizzaro en presencia de formaldehído.

5 Con un agente de lavado de la receta arriba indicada, en la cual el formador de complejo o bien el agente de precipitación para el calcio y el silicato de aluminio están totalmente sustituidos por tripolifosfato sódico, se obtiene, bajo las condiciones de lavado de arriba un valor de remisión de 72,5.

10 Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra el efecto de la sustitución gradual del trifosfato contenido en el agente de lavado por silicato de aluminio. La composición del agente de lavado tenía la siguiente receta:

15 5,3 % de ABS
2,0 % de TA + 14 EO
2,8 % de jabón C₁₂ - C₂₂
4,2 - 33,4 % de Na₅P₃O₁₀
45 - 0,0 % de silicato de aluminio Ia
20 22,1 % de NaBO₂·H₂O₂·3H₂O
2,5 % de Na₂O . 3,3 SiO₂
1,2 % de CMC
1,7 % de MgSiO₃
2,1 % de Na₂SO₄
25 resto H₂O

Condiciones de ensayo:

algodón aprestado
9 g/l de agente de lavado
Proporción de flota: 1:12

30' a 90°C en el Launderometer

Resultados del lavado: véase la tabla

Contenido en % en el agente de lavado de		% Remisión	
Na ₅ P ₃ O ₁₀	Silicato de aluminio		
5	4,2	45,0	72
	8,3	39,4	72
	12,5	33,8	73
	16,7	28,1	73
	20,8	22,5	73
10	25,0	16,9	73
	29,2	11,3	73
	33,4	0	72

Ejemplos 4 y 5

15 Estos ejemplos demuestran el efecto de lavado de dos agentes de lavado de la presente invención en distintos textiles en comparación con agentes de lavado en los cuales el silicato de aluminio está sustituido por Na₅P₃O₁₀. Los agentes de lavado tienen la siguiente composición, habiéndose caracterizado el agente de lavado de la presente invención por el sufijo "e", el agente de lavado comparativo por el sufijo "v".

Componente del agente de lavado	% en peso de componente en el agente de lavado			
	4v	4e	5v	5e
25 ABS	8,0	8,0	-	-
TA + 14 EO	3,0	3,0	-	-
OA + 10 EO	-	-	15,0	15,0
Jabón C ₁₈ -C ₂₂	3,5	3,5	3,0	3,0

	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	33,4	2,5	10,0	3,0
	Silicato de aluminio Ia	-	45,0	-	27,0
	$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	22,1	22,1	24,0	24,0
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	2,5	2,5	10,0	10,0
5	CMC	1,2	1,2	-	-
	MgSiO_3	1,7	1,7	-	-
	Na_2SO_4	19,0	2,1	30,0	10,0
	H_2O	5,6	8,4	8,0	8,0

10 Condiciones de lavado: algodón nativo y aprestado, tejido mixto de algodón-poliéster
 agente de lavado 4v y 4e: 9 g/l
 agente de lavado 5v y 5e: 7,5 g/l.

Proporción de flota: 1:5

15 Máquina lavadora de tambor con el programa de lavado para ropa a hervir, temperatura máxima 95°C

Resultado del lavado: véase tabla.

	Agente de lavado según el ejemplo	Remisión del tejido lavado en %		
		algodón nativo	algodón aprestado	algodón-poliéster
20	4v	83	74	70
	4e	82	73	74
	5v	82	74	74
	5e	82	73	74

25 Si se quieren lograr los mismos resultados de lavado como con el tripolifosfato se recomienda seleccionar las concentraciones de silicato de aluminio de la flota de lavado algo más elevadas que las concentraciones de trifosfato de las flotas comparativas.

Ejemplo 6

Para su empleo en lavanderias industriales son adecuados los agentes de lavado de las siguientes recetas 6a y 6b:

5	Componente	Contenido en % en el agente de la-	
		vado 6a	6b
	ABS	1,4	1,4
	OA + 10 EO	7,6	7,6
	Na ₂ CO ₃	18,3	18,3
10	Na ₂ SiO ₃	5,4	5,4
	Silicato de aluminio V	18,3	33,4
	Na ₅ P ₃ O ₁₀	16,7	5,8
	CMC	0,8	0,8
	Blanqueador, Na ₂ SO ₄	10,0	10,0
15	H ₂ O	21,5	17,3

El Na₅P₃O₁₀ se puede sustituir en el agente de lavado 6a por un formador de complejo para calcio orgánico libre de fósforo, en el agente de lavado 6b por HEDP ó otro fosfonato ligador en forma compleja de calcio, por un forma-

20 dos de complejo para calcio, libre de fósforo o por un agente precipitador de calcio, no formador de complejo (por ejemplo, ácido oxálico, ácido adípico ó ácido sebácico en forma de sus sales hidrosolubles).

Empleando cada uno de estos agentes de lavado

25 se lavó ropa del hogar ensuciada en forma normal manteniéndose las siguientes condiciones:

Tipo de máquina: Máquina centrifugadora de lavado de 90 kg de capacidad, cargada con 75 kg de ropa

Agua: agua de la red desendurecida a 5° dH

1. Primer ciclo de lavado:

25 g de agente de lavado /kg de ropa seca

Proporción de flota: 1 : 4

9' a 60°C

5 2. Segundo ciclo de lavado:

20 g de agente de lavado / kg de ropa seca

0,5 g de oxígeno activo (como H₂O₂)/kg de ropa seca

Proporción de flota: 1:4

12' a 90°C

10 3. Ciclos de enjuagado: 2 veces con agua desendurecida

2 veces con agua sin desendurecer

En ambos casos el resultado del lavado fué totalmente satisfactorio.

Ejemplo 7

15 Un agente de lavado destinado al lavado de ropa profesional fuertemente ensuciada tiene la siguiente composición:

18,0 % de OA + IO EO

60,0 % de Na₂CO₃

20 12,0 % de silicato de aluminio V

5,5 % de ácido O-carboximetil-tartrónico (sal Na)

1,3 % de CMC

0,3 % de blanqueador

2,9 % de H₂O

25 Ejemplo 8

Agentes de lavado blanqueadores, de los cuales el producto a) es adecuado como aditivo a flotas de lavado en las lavanderías industriales, el producto b) como aditivo de

de eficacia en frío para el agua de enjuagado ulterior, tienen la siguiente composición:

5	Componente	% en peso de componente en el agente según el ejemplo	
		8a)	8b)
		$\text{Na}_2\text{BO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	36,0
Tetraacetil-glicolurilo	-	18,0	
MgSiO_3	3,6	3,6	
Silicato de aluminio V	31,5	31,5	
10 Citrato sódico	7,2	7,2	
Na_2CO_3	15,0	15,0	
Blanqueador	0,3	0,3	
H_2O	6,4	6,4	

15 Siguen las recetas de algunos posteriores agentes de lavado que contienen silicato de aluminio

20	Componente	% en peso de componente en el agente según el ejemplo			
		9	10	11	12
		TA + 14 EO	7,0	10,3	10,7
20 Silicato de aluminio VII	52,1	47,2	51,2	64,2	
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	-	5,1	3,2	6,2	
Citrato sódico	7,3	-	2,1	-	
EDTA	0,2	0,2	0,1	0,3	
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	1,7	6,3	3,1	3,5	
25 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	24,9	24,9	20,3	-	
CMC	0,8	1,6	1,1	2,0	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6,0	4,4	8,2	17,0	

Componente	% en peso de componente en el agente según el ejemplo			
	13	14	15	16
HPK-sulfonato	1,0	2,6	-	1,6
5 ABS	4,5	4,7	7,1	-
TA + 14 EO	2,3	1,9	-	6,4
OA + 10 EO	-	-	-	4,1
Jabón	2,0	1,6	3,2	-
Silicato de aluminio VII	45,0	47,3	48,1	49,3
10 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	5,0	6,3	8,0	7,2
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	6,5	3,7	2,6	3,4
$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	25,1	26,3	22,3	22,1
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
15 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7,1	3,8	7,0	4,1

Como se aprecia de los ejemplos, especialmente de los ensayos allí descritos, los silicatos de aluminio a emplear según la presente invención con capacidad intercambiadora de cationes son capaces, por ligado del calcio existente en el agua y en la suciedad, de mejorar la capacidad de lavado de un agente de lavado y sustituir parcial o totalmente el tripolifosfato. Siempre que en las recetas de los ejemplos aún estén contenidos trifosfatos, estos se pueden sustituir en caso necesario por formadores de complejos libres de fósforo; formadores de complejos utilizables se encuentran bajo los compuestos de la tabla del ejemplo, 2 (el ácido oxálico no es ningún formador de complejo, sino un agente de precipitación).

Si bien los silicatos de aluminio son insolu-

bles en agua, se pueden retirar bien de los textiles por lavado y no se forman sedimentaciones, ni en la máquina lavadora, ni en las tuberías de desagüe.

5 Los ensayos realizados en los ejemplos 1 - 16 se efectuaron también empleando silicatos de aluminio microcristalinos. Se apreció un mejor efecto de los silicatos de aluminio microcristalinos como mínimo cuando los productos a comparar entre sí tenían la misma composición. En detalle se comprobaron los siguientes silicatos de aluminio microcristalinos o bien se emplearon para la obtención de los agentes de lavado o auxiliares de lavado:

- en el ejemplo 1: los silicatos de aluminio Im, IIm y IVm
- en el ejemplo 2: el silicato de aluminio XIIIm
- en el ejemplo 3: el silicato de aluminio Im
- 15 en el ejemplo 4: el silicato de aluminio XIIIIm
- en el ejemplo 5: el silicato de aluminio XIIIIm
- en el ejemplo 6: el silicato de aluminio XVIIIm

20 El $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ se puede sustituir en el agente de lavado 6a por un formador de complejo con calcio orgánico, libre de fósforo, en el agente de lavado 6b por HEDP u otro fosfato formador de complejo de calcio, por un complejador para calcio libre de fósforo o por un agente precipitados de calcio formador de complejo (por ejemplo, ácido oxálico, ácido adípico ó ácido sebácico en forma de sus sales solubles en agua).

- 25 en el ejemplo 7: el silicato de aluminio IIm
- en el ejemplo 8: el silicato de aluminio Im
- 30 en los ejemplos 9 - 12: el silicato de aluminio XII

en los ejemplos 13 - 16: el silicato de aluminio XVIIIIm.

Empleando los silicatos de aluminio XIIIm ó
 bién XVIIIIm se prepararon los agentes de lavado de los ejem-
 plos siguientes:

5	Componente	% en peso de componente en el agente según el ejemplo			
		17	18	19	20
	TA + 14 EO	7,0	10,3	10,7	6,8
	Silicato de aluminio XIXm	50,1	45,2	49,2	62,2
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	-	5,1	3,2	6,2
10	Citrato sódico	7,3	-	2,1	-
	EDTA	0,2	0,2	0,1	0,3
	$\text{Na}_2 \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	1,7	6,3	3,1	3,5
	$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	24,9	24,9	20,3	-
	CMC	0,8	1,6	1,1	2,0
15	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8,0	6,4	10,2	19,0

20	Componente	% en peso de componente en el agente según el ejemplo			
		21	22	23	24
	HPK-sulfonato	1,0	2,6	-	1,6
	ABS	4,5	4,7	7,1	-
	TA + 14 EO	2,3	1,9	-	6,4
	QA + 10 EO	-	-	-	4,1
	Jabón	2,0	1,6	3,2	-
	Silicato de aluminio XXm	43,0	45,3	46,1	45,3
25	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	5,0	6,3	8,0	7,2
	EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	6,5	3,7	2,6	3,4
	$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	25,1	26,3	22,3	22,1

CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	9,1	5,8	9,0	8,1

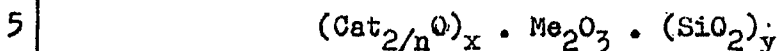
5 La mejor eliminación por enjuague de los silicatos de aluminio microcristalinos a emplear según la presente invención se aprecia ante todo en los bordes y esquinas de sábanas y fundas de almohadas así como en los cuellos y puños de las camisas.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar
15 que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Austria con fecha 13 de abril de 1973, nº A 3277/te, 17 de septiembre de 1973, nº A 8001/73 y 9 de noviembre de 1973, nº A 9449/73, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por
20 lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIADO DE SUPERFICIES DE MATERIALES SOLIDOS, caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para el lavado y limpiado de superficies de materiales sólidos, especialmente de textiles,
25 mediante tratamiento de estos materiales con una flota acuosa que para ligar los formadores de durezas del agua lleva sustancias apropiadas, caracterizado porque en la flota de trata-

miento acuosa se suspenden compuestos finamente distribuidos, insolubles en agua, mostrando como mínimo una capacidad ligadora de calcio de 50 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro y conteniendo en caso dado agua ligada, de fórmula general

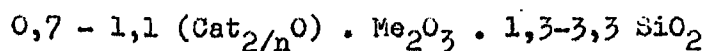


donde Cat significa un catión intercambiable por calcio de la valencia n, x significa un número de 0,7 - 1,5, Me significa boro o aluminio e y representa un número de 0,8 - 6, preferentemente de 1,3 - 4.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos suspendidos según la reivindicación 1 muestran una capacidad ligadora de calcio de hasta 200 mg de CaO/g de AS.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque los compuestos suspendidos según la reivindicación 1 muestran una capacidad ligadora de calcio de 100 - 200 mg de CaO/g de AS.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque los compuestos suspendidos, que en caso dado contienen agua ligada, según las reivindicaciones 1 - 3 tienen la composición



5. Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque los compuestos suspendidos como cationes

contienen hidrógeno, sodio, litio, potasio, amonio, magnesio ó bases orgánicas solubles en agua.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque los compuestos suspendidos son de naturaleza cristalina.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 1 - 6, caracterizado porque los compuestos cristalinos suspendidos en el diagrama de refracción de rayos X muestran los siguientes valores, en Å: 12,4, 8,6, 7,0, 4,1, 3,68, 3,38, 3,26, 2,96, 2,73 y 2,60.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 - 6, caracterizado porque los compuestos cristalinos suspendidos en el diagrama de refracción de rayos X muestran los siguientes valores, en Å: 14,4, 8,8, 4,4, 3,8, 2,88, 2,79 y 2,66.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 1 - 8, caracterizado porque los compuestos suspendidos se componen como mínimo en un 80 % en peso de partículas del tamaño de 10 - 0,01 μ , preferentemente de 8 - 0,1 μ .

20 10. Procedimiento según la reivindicación 1 - 9, caracterizado porque los compuestos suspendidos no muestran partículas primarias o bien secundarias superiores a 40 μ .

11. Procedimiento según la reivindicación 1 - 10, caracterizado porque las flotas de tratamiento contienen incorporadas sustancias que son capaces de complejar el calcio

y/o de precipitar el calcio.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 1 - 11, caracterizado porque las sustancias complejadoras del calcio y/o precipitadoras del calcio están disueltas en la flota de tratamiento.

10 13. Procedimiento según la reivindicación 11 y 12, caracterizado porque como formador de complejo o bien agente de precipitación para el calcio se emplean compuestos del tipo de los meta- y polifosfatos, así como del tipo de los siguientes ácidos orgánicos, o bien de sus sales: ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácido aminocarboxílicos, carboxialquiléteres, ácidos carboxílicos y ácidos fosfónicos polianiónicos polimeros.

15 14. Procedimiento según la reivindicación 11 - 13, caracterizado porque los formadores de complejos o bien los agentes de precipitación para el calcio se emplean en concentraciones de 0,05 - 2 g/litro.

20 15. Procedimiento según la reivindicación 1 - 14, caracterizado porque la flota de tratamiento contiene como mínimo una ulterior sustancia lavadora, de efecto blanqueador o limpiador.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la flota contiene sustancias tensioactivas en cantidades hasta 2,5 g/litro.

17. Procedimiento según la reivindicación 15 y 16, caracterizado porque la flota contiene sustancias de armazón inorgánicas u orgánicas en cantidades hasta 6 g/litro.
18. Procedimiento según la reivindicación 15 - 17 caracterizado porque la flota contiene percompuestos en cantidades hasta 0,4 g/litro de oxígeno activo así como en caso dado estabilizadores y/o activadores para los percompuestos.
19. Procedimiento según la reivindicación 15 - 17, caracterizado porque la flota contiene compuestos de cloro activo en cantidades que son equivalentes a 0,4 g/litro de oxígeno activo.
20. Procedimiento según la reivindicación 1 - 19, caracterizado porque los compuestos de fósforo orgánicos y/o inorgánicos se encuentran en la flota en cantidades tales de manera que el contenido en fósforo de la flota de tratamiento no sobrepase 0,6 g/l, preferentemente 0,3 g/litro.
21. Procedimiento según la reivindicación 1 - 20, caracterizado porque como sustancia capacitada para ligar los formadores de dureza del agua se emplean silicatos finamente distribuidos según la reivindicación 1 - 10, así como ulteriores compuestos de efecto lavador, blanqueador o limpiador.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque los silicatos según la reivindicación 1 - 10 se emplean en cantidades de un 5 - 95, preferentemente un

15 - 60 % en peso.

23. Procedimiento según la reivindicación 21 y 22 caracterizado porque estos formadores de complejos o bien agentes de precipitación para el calcio según la reivindicación 11 - 13 se emplean en cantidades de un 2 - 15 % en peso.

24. Procedimiento según la reivindicación 21 - 23, caracterizado porque los agentes tensioactivos de efecto lavador o limpiador se emplean en cantidades de un 2 - 40 % en peso.

10 25. Procedimiento según la reivindicación 21 - 24, caracterizado porque las ulteriores sustancias de armazón se emplean en cantidades de un 5 - 60 % en peso.

15 26. Procedimiento según la reivindicación 21 - 25, caracterizado porque los compuestos de oxígeno activo se emplean en cantidades de un 10 - 40 % en peso conteniendo en caso dado estabilizadores o activadores para los compuestos de oxígeno activo.

20 27. Procedimiento según la reivindicación 21 - 26, caracterizado porque la composición se ajusta a la siguiente receta: 5 - 30 % en peso de agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y/o zwitteriónicos, 5 - 70 % en peso de los compuestos según la reivindicación 1 - 10 (referido a la sustancia activa anhidro), 2 - 45 % en peso de formador de complejo para el calcio, 0 - 50 % en peso de alcalis de lavado no capacitados para la formación de complejos, 0 - 50 % en peso de

25

agentes de blanqueo así como demás aditivos, por lo general presenten en pequeñas cantidades en los agentes de lavado de textiles.

5 28. Procedimiento según la reivindicación 21 - 27 caracterizado porque el contenido en compuestos de fósforo orgánico y/o inorgánico no sobrepasa en total un contenido en fósforo de un 6 % en peso, preferentemente de un 3 % en peso.

10 29. Procedimiento para el lavado y limpiado de superficies de materiales sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 64 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ABR. 1974

HENKEL & CIE GMBH

L. HENKEL ROSES Y ASOCIADOS
S. A. Promoción L. Gusto Fernández

