



PATENTE DE INVENCION

ES 4717/4788

Int. C. 11 D. 3/08

427419

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO
O DE LIMPIEZA SOLIDOS DE BUENA FLUIDEZ

Solicitante: HENKEL & CIE GMBH, entidad alemana, residente en
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen,
República Federal Alemana

Como es sabido, los agentes de lavado y de
limpieza empleados actualmente, contienen frecuentemente
grandes cantidades de fosfatos condensados, especialmente
tripolifosfatos, que son los responsables del buen efecto



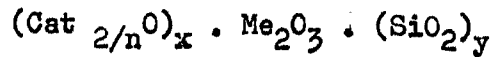
limpiador de estos agentes. El contenido en fosfato de estos
agentes es criticado publicamente en relación con las cuestio-
nes de la protección del ambiente; se mantiene frecuentemente
el criterio de que este fosfato, que llega a través del agua
5 a los rios y a los lagos, conduce a una eutrofización 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 reducir
considerablemente su proporción.

10 Los agentes de lavado pobres, o bien libres en
fosfato a obtener según el procedimiento de la presente inven-
ción, están destinados esencialmente para el tratamiento de
textiles, los agentes de limpieza correspondientes para su em-
pleo en numerosos otros campos de aplicación de la industria
15 y del hogar para los mas distintos cometidos de limpieza. E-
jemplos de tales campos de aplicación son la limpieza de apa-
ratos, objetos, tuberias y recipientes de madera, material
sintético, metal, cerámica, vidrio, etc. en la industria o en
servicios industriales, la limpieza de muebles, paredes, pisos
20 de objetos de cerámica, vidrio, metal, madera, material sinté-
tico, la limpieza de superficies pulidas o lacadas en el ho-
gar, etc. Campos de aplicación especialmente importantes para
los medios obtenibles según la presente invención son el lava-
do y blanqueo de textiles y la limpieza a máquina de vajilla
25 de toda clase en la industria, en lavanderias industriales y
en el hogar.

La invención se refiere a un procedimiento pa-
ra la obtención de agentes de lavado y de limpieza sólidos,
de buena fluidez, que contiene compuestos finamente reparti-
30 dos, hidrosolubles, cuya composición corresponde a la fór-



mula



donde Cat representa un catión intercambiable por calcio con la valencia n, x es un número de 0,7 - 1,5, Me significa bo-
5 ro o aluminio e y significa un número de 0,8 - 6, preferente-
mente de 1,3 - 4, teniendo estos compuestos una capacidad de
ligar calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sustancia acti-
va anhidro (= AS). El procedimiento se caracteriza porque los
10 compuestos húmedos se mezclan como mínimo con una parte de
los demás componentes del agente de lavado o bién de limpieza
y esta mezcla, según procedimientos conocidos, se transforma
en un producto sólido, de buena fluidez.

La capacidad ligadora de calcio puede alcanzar
valores de 200 mg de CaO/g de As y se encuentra preferentemen-
15 te 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 hidró-
geno, litio, potasio, amonio o magnesio, así como por cationes
de bases orgánicas hidrosolubles, por ejemplo, por aquellos
20 de aminos primarias, secundarias o terciarias, o bién alqui-
lolaminas 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-
25 cia 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-



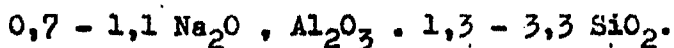
5 plo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar entre si soluciones acuosas de los productos de partida o hacer reaccionar un componente presente en esta-
do sólido con el otro componente presente en estado líquido como solución acuosa. También mediante mezcla de ambos componentes presentes en estado sólido se obtienen, en presencia de agua, los silicatos de aluminio deseados. También de $Al_2(OH)$
10 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 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
15 parece industrialmente menos interesante.

Sin embargo, los silicatos de aluminio intercambiadores 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
20 no tienen ningún poder intercambiador de cationes o bien uno insuficiente. La obtención de silicatos de aluminio utilizables según la presente invención se describe en la parte experimental de la presente memoria.

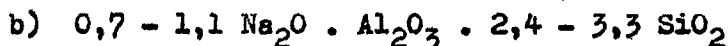
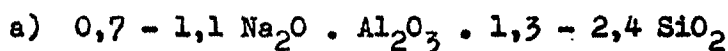
Los silicatos de aluminio, obtenidos por precipitación o según otros procedimientos en estado finamente re-
25 partido en suspensión acuosa, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50 - 200°C de su estado amorfo en el estado envejecido o bien cristalino, pero entre estas dos formas no existe con respecto a la capacidad ligadora de calcio
30 ninguna diferencia; ésta es, independientemente de las condi-



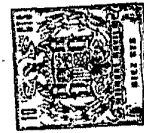
ciones de secado, proporcional a la cantidad de aluminio contenido en los silicatos de aluminio. Sin embargo, para la finalidad de la presente invención se emplean preferentemente los silicatos de aluminio cristalinos. La capacidad ligadora de calcio, que se encuentra aproximadamente en la zona de 100 - 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:



Los silicatos de aluminio obtenidos según el procedimiento descrito, o que se han obtenido en cualquier otra forma arbitraria, aún húmedos, representan el producto de partida para el procedimiento de la presente invención. Este procedimiento permite transformar los silicatos de aluminio, recién precipitados, amorfos a los rayos X, envejecidos, en estado húmedo o transformados en estado cristalino, finamente repartidos, directamente, es decir, sin ningún aislamiento y secado costoso, en agentes de lavado sólidos, preferentemente fluidos. Es una ventaja especial del procedimiento que las partículas de silicato de aluminio mantienen su grado de distribución determinado por las condiciones de obtención en forma esencial, mientras que por un secado intermedio se aglutinan a estructuras mayores.



Preferentemente se emplean silicatos de aluminio que como mínimo en un 80 % en peso tienen un tamaño de partícula de 10 - 0,01 μ , preferentemente de 8 - 0,1 μ . Con especial ventaja deberán no tener partículas superiores a 40 μ . Para diferenciar estos silicatos de aluminio de partícula fina en el presente texto de los productos más bastos, se denominan, especialmente en la parte experimental, como "microcristalinos".

Los silicatos de aluminio a emplear según la presente invención se pueden elaborar esencialmente en los siguientes estados:

- a) suspensión aún fluida del silicato de aluminio en la lejía madre en la que se encuentra al final del procedimiento de obtención, comprendiendo la expresión "procedimiento de obtención" cualquier procedimiento arbitrario, incluyendo un eventual tratamiento ulterior, tal como, por ejemplo, un envejecimiento o cristalización y donde la lejía madre preferentemente no contiene compuestos de aluminio disueltos,
- b) silicato de aluminio, del cual la lejía madre ha sido parcialmente separada,
- c) la suspensión del silicato de aluminio en agua, aún fluida, que se obtiene después de una extracción parcial o total por lavado de la lejía madre,
- d) silicato de aluminio del cual el agua de lavado ha sido separada parcialmente.

Los estados denominados bajo b) y c) comprenden, ante todo, pastas viscosas, pero también productos que aparecen pulverulentos, conteniendo aún agua adherida.

La lejía madre contiene en la mayoría de los casos alcalis cáusticos y/o silicatos alcalinos en exceso que



en la ulterior elaboración de los silicatos de aluminio se pueden transformar en componentes de los agentes de lavado o de limpieza a obtener, preferentemente mediante neutralización con ácidos o sales ácidas.

5 Estas últimas pueden ser de naturaleza inorgánica, tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, bicarbonatos, ácido sulfúrico, bisulfatos, otros ácidos minerales, etc. Pero también los ácidos orgánicos pueden servir para esta finalidad, tales como, por ejemplo, los ácidos grasos o los agentes
10 tensioactivos aniónicos en forma ácida. También se pueden emplear las sustancias no ácidas, pero que por saponificación alcalina se transforman en agentes tensioactivos aniónicos, tales como los productos de SO_2 -sulfonación de olefinas y los productos de sulfoxidación o bien sulfocloración de alcanos.
15 Otros ácidos utilizables en este lugar son los formadores de complejos o bien agentes de precipitación para calcio (= sustancias de armazón) frecuentemente empleadas en los agentes de lavado.

20 Una separación parcial o total de la lejía madre puede ser ventajosa cuando, o bien la lejía madre se quiere reciclar a la obtención de los silicatos de aluminio, o bien cuando se ha de obtener un agente de lavado de reacción neutra hasta ligeramente alcalina.

25 La transformación de los silicatos de aluminio húmedos en agentes de lavado o de limpieza sólidos, preferentemente con fluidez, se puede realizar esencialmente según dos principios de procedimiento:

30 1. La mezcla húmeda de los silicatos de aluminio como mínimo con una parte de los demás componentes del agente de lavado se transforma por secado en una constitución fluida.



2. El silicato de aluminio que está en contacto con agua o bien con lejía madre se mezcla con sustancias que ligan el agua como hidrato y/o agua de cristal.

5 El primer principio de procedimiento se puede realizar en la práctica mediante pulverizadores en caliente o mediante secado de la mezcla acuosa sobre superficies calientes.

10 Para realización del segundo principio del procedimiento existen varias posibilidades. Si se parte de silicatos de aluminio acuosos, fluidos, entonces estos se pueden pulverizar sobre los componentes sólidos mantenidos en movimiento, lo que se puede realizar sobre platillos en movimiento, tambores rotativos, en mecanismos de paletas y en capas arremolinadas. Si los silicatos de aluminio se presentan
15 como masas húmedas, de aspecto pulverulento, pero que ya no tienen fluidez, entonces es frecuentemente suficiente un mezclado con los componentes sólidos del agente de lavado o de limpieza a obtener, para lograr un producto granulado.

20 Los agentes de lavado y de limpieza de la presente invención pueden contener, además de los agentes tensioactivos y/o sustancias de armazón ya mencionadas, por ejemplo, los siguientes componentes: estabilizadores o inhibidores de espuma de la clase no tensioactiva, reblandecedores de los textiles, agentes blanqueadores de efecto químico así como
25 estabilizadores y/o activadores para estos, portadores de la suciedad, sustancias antimicrobiales, enzimas, aclaradores, colorantes y odorantes, etc. De estos, algunos productos, por ejemplo, los percompuestos, compuestos de cloro activo y algunas enzimas, son inestables a la humedad y/o al calor, por lo
30 que en la mayoría de los casos se mezclan con el producto cuando



do este está seco y enfriado y es fluido. También los componentes oleaginosos o bien pastosos, tales como, por ejemplo, los agentes tensioactivos no iónicos, las sustancias antimicrobiales, etc. se agregan frecuentemente después al producto terminado y fluido.

Sigue a continuación una relación, ordenada por grupos, de sustancias posibles como componentes de los agentes de lavado y de limpieza según la presente invención.

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 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 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 (C₉-15 alquilo), las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, así como disulfonatos, tal y como se obtienen, por ejemplo, de monoolefinas con enlace doble en la posición final o interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y ulterior 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, los ácidos α -sulfónicos de ésteres de metilo o etilo hidrogenados 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 hidroxilo- 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 monodimetil- 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 graso, 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.



lico o con alcoholes secundarios con 8 - 18, preferentemente
12 - 18 átomos de carbono, así como con mono- ó dialquilfeno-
les con 6 - 14 átomos de carbono en los restos alquilo. Además
de estos no-iónicos hidrosolubles son, sin embargo, también
5 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 ió-
nicos o aniónicos.

Además, como agentes tensioactivos no iónicos,
10 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 alquilpolipropilenglicoles con 1 -
15 10 átomos de carbono en la cadena alquilo, en los cuales la
cadena de polipropilenglicol actúa como resto hidrófobo.

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

La capacidad de formación de espuma de los
20 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.

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

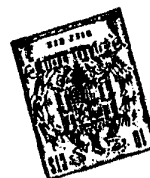
30 Una capacidad de espumación más reducida, de-



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 amortiguación de espuma con el grado de saturación y el índice de carbono 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.

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 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.

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 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 tensioactivos del tipo sulfato y/o sulfonato con jabones para la



amortiguación de la espuma.

Los no-iónicos de espumación especialmente ac-
bil, que se pueden emplear tanto por si solos como también en
combinación con los agentes tensioactivos aniónicos, zwitteri-
5 nicos y no iónicos, y que reducen la capacidad de formación
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,
asi como los productos de adición, asimismo ya descritos, de
10 óxido etilénico con polipropilenglicoles y con alquilendiamin-
polipropilenglicoles o bien con C₁₋₁₀-alquilo-polipropilengli-
coles.

Como sustancias de armazón son adecuadas las
sales inorgánicas u orgánicas de reacción debilmente ácida,
15 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 asi como las sales alcalinas de ácidos
20 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 hidro-
solubles del ácido sulfoacético, ácido sulfobenzoico o de áci-
25 dos sulfodicarboxílicos.

Como sustancias de armazón , especialmente en
combinación con los alcalis arriba mencionados, son adecuadas
las sustancias que ejerzan un efecto complejador y/o precipi-
tador sobre el calcio existente en el agua como formador de
30 dureza. Como formadores de complejo para el calcio son adecua-



dos para el objeto de la invención también los compuestos con tan reducida capacidad formadora de complejos que hasta ahora no se han considerado como formadores de complejos típicos para el calcio, pero sin embargo, tales compuestos poseen
5 frecuentemente la capacidad de retrasar la precipitación de carbonato de calcio de las soluciones acuosas.

A los compuestos de complejación o bien precipitación pertenecen aquellos de naturaleza inorgánica, tales como pirofosfato, trifosfato, polifosfatos superiores y meta-
10 fosfatos.

Los componentes de los productos a emplear preferentemente como agentes de lavado de textiles, o bien como agentes de limpieza del hogar, especialmente las sustancias de armazón, se seleccionan en la mayoría de los casos de mane-
15 ra 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
20 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 cáus-
25 ticos.

Los compuestos orgánicos que sirven como agentes complejadores o bien de precipitación para el calcio, se encuentran entre los ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, carboxialquiléteres,
30 ácidos carbónicos polimeros polianiónicos y los ácidos fosfó-



nicos, empleándose estos compuestos en la mayoría de los casos en forma de sus sales hidrosolubles.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos son los ácidos dicarboxílicos de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ con $n = 0 - 8$, además, el ácido maléico, ácido metilenmalónico, ácido citracóico, ácido mesacóico, ácido itacóico, ácidos policarboxílicos no cíclicos como mínimo con 3 grupos carboxilo en la molécula, tales como, por ejemplo, ácido tricarbálico, ácido acónítico, ácido etilentetracarboxílico, ácido 1,1,3,3-
5
10
15
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 bencenotri-, -tetra- ó -penta-carboxílico, así como el ácido melítico.

Ejemplos de ácidos hidroximono- ó -policarboxílicos son el ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartrónico, ácido metiltartrónico, ácido glucónico, ácido glicérico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido salicílico.
20

Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos son glicina, glicilglicina, alanina, asparagina, ácido glutámico, 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-carboxílico, por ejemplo, del ácido acético, ácido succínico, ácido tricarbálico, y ulterior saponificación, o por con-
25
30



densación de poliaminas con un peso molecular de 500 a 10 000 con sales cloroacéticas o bromoacéticas.

Ejemplos de carboxialquiléteres son el ácido 2,2-oxidisuccínico y otros ácidos éterpolicarboxílicos, especialmente 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 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, 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 azúcar, 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 citracónico y similares, los copolímeros de los ácidos carboxílicos arriba mencionados entre sí o con compuestos etilénicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobutileno, alcohol vinílico, vinilmetiléter, furano, acroleína, acetato de vinilo, acrilamida, acrilnitrilo, ácido metacrílico, ácido crotónico, etc, tales como por ejemplo, los copolí-



meros 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-
5 aldehído-policarboxílicos son sustancias constituidas esencialmente 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
10 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,
15 ácido propan-1,2,3-trifosfónico, ácido butan-1,2,3,4-tetrafosfónico, ácido polivinilfosfónico, ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-1,1-difosfónico, ácido aminotrimetilentrifosfónico, ácido metilamino- ó etilamino-
20 dimetilfosfónico, ácido etilen-diaminotetrametilentetrafosfónico, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido fosfonoacético, 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
25 y ácido acrílico.

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, fosforados - mantener el contenido en fósforo de las flotas de trata-
30



miento 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.

5 De entre los compuestos que sirven como blanqueadores, suministradores en agua de H_2O_2 , tienen especial importancia el tetrahidrato de perborato sódico ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) y el monohidrato ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$). Pero también se pueden emplear otros boratos suministradores de H_2O_2 , por ejemplo, 10 el perborax ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$). Estos compuestos se pueden sustituir parcial o totalmente por otros portadores de oxígeno activo, especialmente por peroxihidrato, tales como peroxi-carbonatos ($Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$), peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, compuestos de urea- H_2O_2 ó melamina- H_2O_2 , así como por sales perácidas suministradoras de H_2O_2 , tales como, 15 por ejemplo, carostos ($KHSO_5$), perbenzoatos o peroxifthalatos.

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 20 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 emplear los silicatos de magnesio, obtenidos en la mayoría de los casos por precipitación de soluciones acuosas, $MgO:SiO_2 =$ 25 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 30 presentes junto con los insolubles en agua son los forma-



dores 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.

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

10 Como activadores para percompuestos suministrados en agua de H₂O₂ sirven determinados compuestos N-acílicos, O-acílicos formadores con este H₂O de perácidos orgánicos especialmente compuestos acéticos, propiónicos o benzó-
15 licos, así como carbonatos o bien pirocarbonatos. Compuestos utilizables son, entre otros: aminas N-diaciladas y N,N'-tetra-
20 trasiladas, tales como, por ejemplo, N,N,N',N'-tetracetilmetilendiamina o bien -etilendiamina, N,N-diacetil-anilina y N,N-diacetil-p-toluidina, o bien hidantoínas 1,3-diaciladas, alquil-N-sulfonil-carbonamidas, por ejemplo, N-metil-N-mesil-acetamida, N-metil-N-mesil-benzamida, N-metil-N-mesil-p-nitro-
25 benzamida y N-metil-N-mesil-p-metoxibenzamida, hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles aciladas o urazolas, tales como por ejemplo, la hidrazida de ácido monoacetilmaleínico, hidroxilaminas O,N,N-trisustituidas, tales como, por ejemplo, O-ben-
30 zoil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-acetil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-p-metoxibenzoil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-p-nitrobenzoil-N,N-succinilhidroxilamina y O,N,N-triacetil-hidroxilamina, N,N'-diacil-sulfurilamidas, tales como por ejemplo, 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, anhídrido de ácido m-clorobenzoico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido 4-cloroftálico, ésteres de azúcar, tales como por ejemplo, pentaacetato de glucosa, 1,3-diacil-4,5-
5 diaciloxi-imidazolidinas, por ejemplo, los compuestos 1,3-diformil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-dipropioniloxi-imidazolidina, glicolurilos acilados, tal como, por ejemplo, tetrapropionilglicolurilo o diacetil-dibenzoil-glicolurilo, 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, tales como, por ejemplo, 1,4-diacetil-
10 2,5-dicetopiperazina, 1,4-dipropionil-2,5-dicetopiperazina, 1,4-dipropionil-3,6-dimetil-2,5-dicetopiperazina, los productos de acetilación o bien de benzoilación de propilendiúrea o bien 2,2-dimetil-propilendiúrea (2,4,6,8-tetraaza-biciclo-
15 (3,3,1)-nonan-3,7-diona ó bien su derivado 9,9-dimetílico), las sales sódicas del ácido p-(etoxicarboniloxi)-benzoico y ácido p-(propoxicarboniloxi)-bencenosulfónico.

Los compuestos de cloro activo que sirven como blanqueadores pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica.
20 nica.

A los compuestos de cloro activo inorgánicos 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
25 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
30 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 almidón, 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, isomerases, liasas, transferasas, desmolases 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 rela-



tivamente estables con respecto a los alcalis, a los percompuestos y los agentes tensioactivos aniónicos y que aún tienen actividad a temperaturas hasta 70°C.

5 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 ó bien como productos pulverizables en frío. Como agente de mezcla contienen frecuentemente sulfato sódico, cloruro sódico, alcaliorto-, piro- ó polifosfatos, especialmente tripolifosfato.
10 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.

15 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.

20 Los agentes de lavado pueden contener como blanqueadores ópticos para el algodón especialmente derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico ó bien sus sales de metal 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
25 que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino o un grupo 2-metóxi-etilamino. Como blanqueadores para fibras de poliamida entran en consideración aquellas del tipo de las 1,3-diaril-2-pirazolinas, por ejemplo,
30 el compuesto 1-(p-sulfamoilfenil)-3-(p-clorofenil)-2-pira



zolina, así como los compuestos de constitución análoga que en lugar del grupo sulfamilo 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-hidroxietyl-2-benzimidazolil)-etileno y 1-etyl-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.

El contenido en silicato de aluminio de los productos a obtener según la presente invención puede encontrarse en la zona entre un 5 - 95, preferentemente un 15 - 60 %.

La cantidad de los fosfatos inorgánicos y/o de los compuestos fosfóricos orgánicos existentes en el agente de la presente invención no debiera ser superior al que corresponde a un contenido total de fósforo en el agente de un 6 %, preferentemente de un 3 %.

La composición típica de los agentes de lavado de textiles a emplear a temperaturas en la zona de 50 - 100°C se encuentra en la mayoría de los casos en la zona de la siguiente receta:



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

5 - 70 % de silicatos de aluminio

2 - 45 % de formadores de complejos para el calcio

5 0 - 50 % de alcalis de lavado no capacitados para la formación de complejos (= sustancias de armazón alcalinas)

10 0 - 50 % de agentes de blanqueo así como otros aditivos, en la mayoría de los casos presenten en reducidas cantidades en los agentes de lavado de textiles.

15 Contrario al lavado de textiles la limpieza a máquina de vajilla exige debido a los materiales de distinta clase a limpiar así como las suciedades de otra índole, el empleo de agentes de limpieza cuya constitución necesariamente será distinta a la de los agentes de lavado de textiles.

20 Como vajillas, en el sentido de la invención, se han de entender todos los objetos empleados en el hogar, en servicios industriales y en la industria para guardar, para la preparación y para servir alimentos y bebidas y que después de su empleo se han de limpiar, de material cerámico, vidrio, material sintético, madera y metal. El procedimiento de la presente invención se puede emplear, por lo tanto, además de en el hogar y en la hostelería o bien hotelería, también en las instalaciones de cocinas grandes, lecherías, en la industria de las bebidas, tales como, por ejemplo, fábricas de cervezas, instalaciones fabricantes o bien elaboradoras de limonadas, aguas minerales y zumos de frutas para el lavado y limpieza a máquina, especialmente de botellas.

25 Los agentes de limpieza obtenibles según la
30 presente invención son sin embargo también adecuados para el



lavado de aparatos de laboratorio, también cuando estos hayan sido ensuciados por otros residuos distintos a los restos de alimentos.

5 Los silicatos de aluminio se combinan preferen-
temente con sustancias de reacción alcalina que se emplean en una cantidad tal de manera que el pH de la flota de tratamiento se encuentre en la zona entre 8 a 13. Tales sustancias de reacción alcalina son, preferentemente silicatos alcalinos y carbonatos alcalinos y, siempre que se deseen valores pH su-
10 periores, alcalis caústicos.

El efecto de los agentes de lavado a obtener según la presente invención se puede mejorar mediante la adición de reducidas cantidades de agentes tensioactivos, especialmente de agentes tensioactivos no iónicos. Además ha de-
15 mostrado ser ventajosa la adición de sustancias oxidantes, especialmente de compuestos de cloro activo, en caso dado también de percompuestos.

La composición de los agentes de lavado a obtener según la presente invención se encuentra por lo general
20 dentro del margen de la receta a continuación:

10 - 60 % de silicatos y/o carbonatos y/o hidróxidos alcalinos y/o formadores de complejos fosforosos, inorgánicos, para el calcio

10 - 65 % de silicatos de aluminio

25 0 - 40 % de los demás componentes usuales en los agentes para el lavado de vajillas

Entre los demás componentes usuales en los agentes de lavado para vajillas a máquina se encuentran las siguientes sustancias que, en la mayoría de los casos, están
30 presentes en las siguientes cantidades:



0 - 10 % de sustancias que contienen oxígeno activo o cloro activo

0 - 10 % de agentes tensioactivos, especialmente de agentes tensioactivos no iónicos,

5 0 - 20 % de sulfato de sodio y/o agua.

Todas estas indicaciones de porcentajes son porcentajes en peso; se refieren en el caso de los silicatos de aluminio a la sustancia activa anhidro (= AS).

10 Se describe primeramente la síntesis de los silicatos de aluminio terminados de formar, pero aún húmedos, empleados como productos de partida para la obtención de los agentes de lavado o de limpieza de la presente invención, y que no objeto de reivindicación.

15 Para esta finalidad se mezcló la solución de silicato de aluminio en un recipiente de 15 litros de capacidad bajo fuerte agitación con la solución de silicato sódico (temperatura de las soluciones: 20 - 80°C). Bajo reacción exotérmica se formó como producto de precipitación primario un silicato de aluminio sódico amorfo a los rayos X. Después
20 de agitar fuertemente durante 10 minutos se siguió elaborando la suspensión del producto de precipitación bien directamente, es decir, sin cristalización, o bien se dejó para que cristalizase durante 3 - 6 horas a 80°C. Los productos así
25 obtenidos eran totalmente cristalinos según el análisis de estructura por rayos X.

En algunas variantes del procedimiento se emplearon las suspensiones así obtenidas de las partículas primarias amorfas a los rayos X ó cristalinas (tamaño de partícula 0,5 - 50, preferentemente 1 - 10 μ) junto con la lejía madre
30 directamente para la obtención de los agentes de lavado y



de limpieza; en otras variantes se separó la lejía madre por filtración (filtro de vacío o centrífuga tamizadora) y se elaboro el polvo de silicato de aluminio en caso dado lavado con agua desionizada, aún humedo.

5 Los contenidos en sustancia activa (= AS) de los productos de partida elaborados se determinaron, en el caso de las suspensiones por separación por filtración de la lejía madre y lavado del residuo de filtración hasta alcanzar un pH de 10 en el agua de lavado, en el caso del polvo húmedo
10 mediante un nuevo lavado en la forma descrita, secado de los residuos lavados y calentamiento durante una hora de los residuos secados a 800°C.

En la obtención de los silicatos de aluminio microcristalinos, caracterizados por el sufijo "m", se mezcló
15 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 Janke und Kunkel IKA-Werk, Staufen/Breisgau/Republica Federal Alemana). Después de agitar fuertemente durante 10 minutos
20 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
25 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 contenia
30 partes superiores a 10 µ. La granulometría se determinó con



ayuda de una báscula de sedimentación.

Los silicatos de aluminio obtenidos tenían la composición aproximada, calculada sobre los productos anhidros (=AS):

5



Todas las indicaciones de cantidad (% ó bien partes) se refieren al peso.

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 $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ \text{dH}$ (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

Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S1

20

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

25

6,550 kg de una solución al 34,9 % de silicato sódico de la composición 1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$



Ulterior elaboración: ninguna
Exceso en Na_2O : 0,55 kg = 3,7 %
Contenido en AS: 4,25 kg = 28,3 %
Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS.

5 Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S2

Precipitación: como bajo S1
Ulterior elaboración: cristalización
Exceso en Na_2O : 0,55 kg = 3,7 %
10 Contenido en AS: 4,25 kg = 28,3 %
Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS.

Condiciones para la obtención del polvo de silicato de aluminio P1

Precipitación: como bajo S1
15 Ulterior elaboración: ninguna cristalización, separación por succión de la lejía madre, ulterior lavado con 10 litros de agua
Contenido en AS: 4,25 kg = 34 %
Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS

20 Condiciones para la obtención del polvo de silicsto de aluminio P2

Precipitación: como bajo S1
Ulterior elaboración: cristalización, separación por succión de la lejia madre, lavado ulterior con 10 litros de agua
25 Contenido en AS: 4,25 kg = 55 %
Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS.



Condiciones para la obtención del polvo de silicato de aluminio P3

- 5 Precipitación: como bajo S1
- Ulterior elaboración: cristalización, separación por centrifugación de la lejía madre, lavado ulterior con 10 litros de agua
- Contenido en AS: 4,16 kg = 65 %
- Capacidad de ligar calcio: 170 mg de CaO/g de AS

10 Sigue ahora la descripción de la obtención de algunas suspensiones de silicato de aluminio en las cuales el Na_2O en exceso, como primera etapa para la obtención de agentes de lavado o bien de limpieza pulverulentos, se hizo reaccionar con CO_2 ó NaHCO_3 .

15 Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S3

- Precipitación: como bajo S1
- Ulterior elaboración: se condujo CO_2 a través de la suspensión hasta que se logró la recepción de CO_2 calculada (0,39 kg).
- 20 Contenido en Na_2CO_3 : 0,94 kg = 6,1 %
- Contenido en AS: 4,25 kg = 27,6 %
- Capacidad de ligar calcio: 120 mg de CaO/g de AS

Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S4

- 25 Precipitación: como bajo S1
- Ulterior elaboración: cristalización, después introducción de CO_2 como en el silicato de alumi-



nio S3

Contenido en Na_2CO_3 : 0,94 kg = 6,1 %

Contenido en AS: 4,25 kg = 27,6 %

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

5 Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S5

Precipitación: como bajo S1

10 Ulterior elaboración: cristalización, se introdujeron y agitaron a continuación en la suspensión 1,49 kg de NaHCO_3 .

Contenido en Na_2CO_3 : 1,88 kg = 11,3 %

Contenido en AS: 4,25 kg = 25,9 %

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

15 Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S2m

Precipitación: como bajo S1

Exceso en Na_2O : 0,55 kg = 3,7 %

Contenido en AS: 4,25 kg = 28,3 %

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

20 Condiciones para la obtención de un polvo de silicato de aluminio P2m

Precipitación: como bajo S1

25 Ulterior elaboración: después de la cristalización separación de la lejía madre por succión, ulterior lavado con 10 litros de agua

Contenido en AS: 4,25 kg = 55 %



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

Condiciones para la obtención del polvo de silicato de aluminio P3m

Precipitación: como bajo S1

5 Ulterior elaboración: después de la cristalización separación por centrifugación de la lejía madre, ulterior lavado con 10 litros de agua

Contenido en AS: 4,16 kg = 65 %

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

15 Sigue ahora una descripción de la obtención de algunas suspensiones de silicato de aluminio, en las cuales el Na₂O en exceso, como primera etapa para la obtención de los agentes de lavado y de limpieza, se hizo reaccionar con CO₂ ó NaHCO₃.

Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S4m

Precipitación: como bajo S1

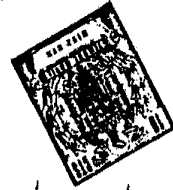
20 Ulterior elaboración: después de la cristalización introducción de CO₂ hasta la recepción de CO₂ calculada (0,39 kg)

Contenido en Na₂CO₃: 0,94 kg = 6,1 %

Contenido en AS: 4,25 kg = 27,6 %

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

25 Condiciones para la obtención de la suspensión de silicato de aluminio S5m:



Precipitación: como bajo S1
Ulterior elaboración: después de la cristalización introducción y agitación de 1,49 kg de NaHCO_3 en la suspensión
5 Contenido en Na_2CO_3 : 1,88 kg = 11,3 %
Contenido en AS: 4,25 kg = 25,9 %
Capacidad de ligar calcio: 175 mg de CaO/g de AS

10 La distribución del tamaño de partículas, determinado por análisis de sedimentación, de los silicatos de aluminio microcristalinos arriba descritos se encontraba dentro del margen siguiente:

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

15 Ejemplos

Sigue ahora la descripción de la obtención según la presente invención, empleando las suspensiones de silicato de aluminio o bien de los polvos de silicato de aluminio húmedos obtenidos como arriba descrito. Los componentes
20 salinos mencionados en los ejemplos de los agentes de lavado o bien de limpieza - agentes tensioactivos salinos, otras sales orgánicas así como sales inorgánicas - se presentaron como sales sódicas siempre que no se indique expresamente otra cosa. Las denominaciones y abreviaciones empleadas significan:
25 "ABS" la sal de un ácido alquilbencenosulfónico obtenida por condensación de olefinas de cadena recta con benceno y sulfonación del alquilbenceno así obtenido, con 10 - 15, preferentemente 11 - 13 átomos de carbono en la cadena alquilo;



"jabón" obtenido de una mezcla endurecida de partes en peso iguales de ácido graso de sebo y de aceite de colza;

5 "OA + EO" ó bien "TA + x EO" los productos de adición de óxido etilénico (EO) con alcohol oleílico (OA) o bien con alcohol graso de sebo (TA) (índice de iodo = 0,5), caracterizando el número dado por x la cantidad molar de óxido etilénico agregado a un mol de alcohol.

10 El "noiónico" es un producto de adición obtenible bajo el nombre comercial "Pluronic L 61" de óxido etilénico con un polipropilenglicoléter del peso molecular 1900, ascendiendo la proporción del polipropilenglicoléter a un 90 % en peso y la proporción del polietilenglicoléter a un 10 % en peso.

"Perborato" es un producto industrial de la composición aproximada $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

15 "Silicato" es una solución acuosa al 34,5 % del silicato sódico de la composición $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$.

"EDTA" la sal del ácido etilendiamintetracético;

"DCIC" la sal sódica del ácido dicloroisocianúrico ;

"CMC" la sal de la celulosa carboximetílica.

20 Ejemplo 1

Agente de lavado pulverulento de la composición:

2,0 % de ABS	1,0 % de CMC
8,5 % de OA + 10 EO	1,0 % de EDTA
25 7,0 % de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	40,0 % de silicato de aluminio (AS)
19,0 % de Na_2CO_3	
6,5 % de Na_2SiO_3	15,0 % de agua

se preparó empleando las suspensiones o bien polvos de sílica-



to arriba descritos según el procedimiento siguiente:

Procedimiento la

5 En 140 kg de la suspensión de silicato de aluminio S1 se introdujeron y agitaron todos los componentes de la receta uno detrás del otro y después el exceso en alcali se transformó en Na_2CO_3 mediante reacción con 3,6 kg de CO_2 gaseoso. El preparado de agente de lavado acuoso resultante suministró después de pulverizar en caliente un polvo de esfe-
ras huecas fluido.

10 Elaborando en la forma descrita la suspensión de silicato de aluminio S2 se obtienen resultados similares.

Procedimiento lb

15 El polvo de silicato de aluminio P1 se mezcló con la pasta ABS - diluida con la cantidad de agua correspondiente - y después se siguió elaborando como descrito bajo la pero sin embargo con el tratamiento con CO_2 .

Procedimiento lc

20 Para la realización de este procedimiento sirvió un mezclador de la firma Lödige, Paderborn, República Federal Alemana. Este mezclador se componía de un cilindro horizontal con envolvente refrigerador. El contenido del cilindro se mezcló mediante paletas en forma de reja de arado en rotación. Después de introducir los componentes de la receta en seco se mezcló con el polvo de silicato de aluminio P2, formando un granulado. Por una tobera se pulverizaron los restantes
25 componentes de la receta. El granulado aún humedo extraído del mezclador se ventiló para evacuar el calor de hidrata-



ción. Como producto final se obtuvo un granulado fluido.

Empleando en este procedimiento el polvo de silicato de aluminio P3 queda la formación de granulado fuertemente reducida, al mezclar con el polvo, debido a su reducido contenido en agua; esta se realiza solo después de agregar los demás componentes de la receta.

Procedimiento ld

Se trabaja como descrito bajo la, pero empleando la suspensión de silicato de aluminio S3 'o S4. Como la neutralización del Na_2O en exceso con el CO_2 ya se realizó en la suspensión, se suprime la introducción de CO_2 en el preparado descrita bajo la.

Empleando en este procedimiento la suspensión de silicato de aluminio S5 (aditivo de NaHCO_3) no se precisen en la obtención del preparado acuoso cantidades tan elevadas de Na_2CO_3 .

Procedimiento le

El procedimiento descrito bajo lc se modificó en el sentido de que se elaboró un polvo de silicato de aluminio P2 sin lavar bajo neutralización del Na_2O en exceso aún existente en el silicato de aluminio mediante soplado de CO_2 en el mezclador.

Procedimiento lf

El procedimiento descrito bajo la se modificó en el sentido de mezclar primeramente el ABS como ácido libre con la suspensión de silicato de aluminio S1 y agregar después los demás componentes de la receta.



Los polvos obtenidos según el procedimiento la - 1f, especialmente por pulverización en caliente, se pueden transformar por adición de perborato en cantidades de un 15 - 35 % en agentes de lavado blanqueadores.

5 Ejemplo 2

Para la obtención de un agente de lavado de la composición:

	3,5 % de jabón	3,0 % de silicato
	7,0 % de TA + 10 EO	1,8 % de CMC
10	3,0 % de TA + 5 EO	0,5 % de EDTA
	15,0 % de silicato de aluminio (AS)	
	20,0 % de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2,5 % de MgSiO_3
	28,0 % de perborato	5,0 % de Na_2CO_3
		11,7 % de agua

15 se granula una mezcla de componentes sólidos con excepción del jabón y del perborato en forma similar como en el ejemplo 1c, adicionando una mezcla pastosa del polvo de silicato de aluminio P1, el silicato, el jabón y los derivados de EO. Empleando los polvos de silicato de aluminio P2 ó P3 más pobres
20 bres en agua se agregan las cantidades de agua correspondientes. El perborato se mezcla después de enfriarse el granulado.

Si se quiere eliminar más o bien totalmente el $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ entonces se sustituye convenientemente por una mezcla de un 65 % de Na_2CO_3 y un 35 % de citrato ó un 35 % de
25 tartrato O-carboximetílico.

Ejemplo 3

Para la obtención de un limpiador para máquinas de lavar vajilla del hogar de la composición



- 35,0 % de silicato de aluminio (AS)
- 35,0 % de Na_2SiO_3
- 1,0 % de DCIC
- 10,0 % de No iónico
- 5 5,0 % de silicato
- 14,0 % de agua

se trabaja en el mezclador según el ejemplo 1c. Se introducen el polvo de silicato de aluminio P3, aproximadamente la mitad del Na_2SiO_3 pulverulento y el no iónico. Sobre esta mezcla pulverulenta en movimiento se pulveriza el silicato y se agrega el restante Na_2SiO_3 así como el DCIC. A través el granulado primario se conduce en el mezclador una corriente de aire con lo que se evapora una parte del agua introducida.

Ejemplo 4

15 Para la obtención de un limpiador conteniendo alcali cáustico de la composición

- 35,0 % de silicato de aluminio (AS)
- 11,0 % de Na_2SiO_3
- 15,0 % de Na_2CO_3
- 20 4,0 % de DCIC
- 11,0 % de NaOH
- 6,0 % de silicato
- 18,0 % de agua

se trabaja empleando una de las suspensiones de silicato de aluminio S1 ó S2 después de agregar NaOH en forma análoga como descrito en el ejemplo 4.

Sustituyendo en el caso de los ejemplos 1 y 2 el ABS o bien el jabón por otros agentes tensioactivos, tales como por ejemplo, sulfonatos olefinicos, alcanosulfonatos ó



ésteres de ácidos α -sulfograsos, se obtienen resultados similares. También los derivados de EO-alcohol graso contenidos en los agentes de lavado según el ejemplo 1 y 2 se pueden sustituir parcial o totalmente por los mencionados agentes tensioac-
5 tivqs aniónicos mencionados; sin embargo, en estos casos se ha de contar una comportamiento de espumación modificado de los agentes de lavado.

Como muestran los ejemplos, el silicato de alu-
minio se puede elaborar directamente a agentes de lavado y de
10 limpieza fluidos sin aislarle de la lejía madre o bien - en caso de que la lejía madre se haya separado total o parcialmente - sin secarle. Por esta razón la eficacia de los silicatos de aluminio en los agentes de lavado o de limpieza obtenibles según la presente invención no se perjudica en forma
15 alguna.

Los procedimientos de obtención descritos en los ejemplos 1 - 4 se efectuaron también empleando los siguientes silicatos de aluminio microcristalinos húmedos:

en el ejemplo la: suspensión de silicato de aluminio S2m

20 en el ejemplo lc: polvo de silicato de aluminio P2m

en el ejemplo ld: suspensión de silicato de aluminio S4m

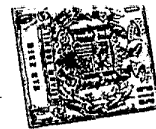
Empleando en este procedimiento la suspensión de silicato de aluminio S5m (contenido en NaHCO_3 !) se precisan en la preparación
25 del producto acuoso cantidades de Na_2CO_3 correspondientemente inferiores.

en el ejemplo le: polvo de silicato de aluminio P2m

en el ejemplo lf: suspensión de silicato de aluminio S2m

en el ejemplo 2 : polvo de silicato de aluminio P2m

30 polvo de silicato de aluminio P3m

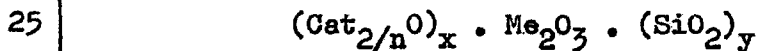


en el ejemplo 3: polvo de silicato de aluminio P3m
en el ejemplo 4: suspensión de silicato de aluminio S2m.

N O T A

5 Descrita suficientemente la natura-
leza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-
tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-
te indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a las solicitudes de paten-
10 te en Austria con fecha 20 de junio de 1973, nº 5458/73 y 25
de septiembre de 1973 nº A 8237/73, acogiéndose por lo tanto
a los beneficios que conceden los Convenios internacionales
en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido in-
vento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 a-
15 ños en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE
LAVADO O DE LIMPIEZA SÓLIDOS DE BUENA FLUIDEZ, caracterizándo-
se por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de agentes de
lavado o de limpieza sólidos, de buena fluidez, que, además de
20 los componentes usuales en tales medios, contienen compuestos
con una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de
CaO/g de sustancia activa anhidro (=AS), finamente repartida,
hidroinsoluble, en caso dado con agua ligada, de fórmula ge-
neral



en la que Cat significa un catión intercambiable por calcio
de la valencia n, x significa un número de 0,7 - 1,5, Me repre

5 senta boro o aluminio e y significa un número de 0,8 - 6, preferentemente de 1,3 - 4, caracterizado porque los compuestos aún húmedos por su obtención se mezclan como mínimo con una parte de los demás componentes del agente y la mezcla se transforma en un producto sólido de buena fluidez.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos según la reivindicación 1 se elaboran después de retirar la lejía madre.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos según la reivindicación 1 se elaboran junto con la lejía madre a un producto fluido.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 y 3, caracterizado porque los componentes salinos de tales agentes de producen mediante reacción del alcali existente en exceso en el producto de reacción con los ácidos correspondientes.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque para la reacción con el alcali en exceso se emplean ácidos inorgánicos.

20 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque para la reacción con el alcali en exceso se emplean ácidos orgánicos.

7. Procedimiento según la reivindicación 4 y 6, caracterizado porque para la reacción con el alcali en exceso se emplean agentes tensioactivos aniónicos en forma de ácidos.



8. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque para la reacción con el alcali en exceso se emplean también productos previos saponificables de agentes tensioactivos aniónicos, tales como productos de sulfocloración o sulfoxidación de hidrocarburos alifáticos o bien productos de SO_3 de olefinas.

9. Procedimiento según la reivindicación 4 y 6, caracterizado porque para la reacción con el alcali en exceso se emplean ácidos que son capaces de formar complejos con el calcio.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 - 9 caracterizado porque los compuestos húmedos según la reivindicación 1, mediante mezcla con sales que son capaces de ligar el agua en forma de agua de cristal, se transforman en un producto fluido.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se elaboran los compuestos según la reivindicación 1 liberados ampliamente de la lejía madre pero aún húmedos.

12. Procedimiento según la reivindicación 1 - 9, caracterizado porque una mezcla de los compuestos mezclados con una parte de los demás componentes del agente, presente como pasta acuosa, según la reivindicación 1, se transforma por secado en un producto fluido.

13. Procedimiento según la reivindicación 1 - 12,

25
AA

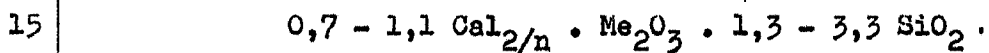


caracterizado porque los productos fluidos obtenidos, si se desea, se mezclan con ulteriores componentes, especialmente estables a la humedad y/o al calor.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 1 - 13, caracterizado porque se elaboran compuestos del tipo definido en la reivindicación 1 con una capacidad ligadora de calcio de 100 - 200 mg de CaO/g de AS.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 1 - 14, caracterizado porque los compuestos según la reivindicación 1 a elaborar se presentan en estado cristalino.

16. Procedimiento según la reivindicación 1 - 15, caracterizado porque la composición de los compuestos a elaborar se encuentra comprendida dentro del margen de la siguiente fórmula



17. Procedimiento según la reivindicación 1 - 16, caracterizado porque los compuestos a elaborar según las reivindicaciones 1, 15 y 16 tienen como mínimo en un 80 % en peso un tamaño de partícula de 10 - 0,01 μ , preferentemente de 8 - 0,1 μ .

18. Procedimiento según la reivindicación 1 - 17, caracterizado porque los compuestos a elaborar según las reivindicaciones 1 y 15 - 17 no tienen partículas superiores a 40 μ .

AA



19. Procedimiento para la obtención de agentes de lavado y de limpieza sólidos, de buena fluidez, tal y como queda esencialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

19 JUN. 1974

HENKEL & CIE GMBH

L. GOMEZ ASEDO Y MODET
P. p. Firmado: L. GOMEZ ASEDO