

43397 I

Int. Cl. ² : C11D 7/14

PATENTE DE INVENCION

Ref. ES 4832

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA LIMPIEZA DE SUPERFICIES
SOLIDAS.

=====

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

=====

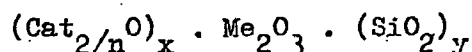
Los polvos para fregar contienen generalmente, además del componente principal, insoluble en agua, responsable del efecto abrasivo, sustancias que por vía química apoyan el trabajo de limpieza. En especial se aumenta el efecto de limpieza

5

por la adición de fosfatos polímeros. A la indudable utilidad de estos fosfatos se opone, como desventaja, que sean responsables de la eutrofización de los lagos a donde llegan a través de los desagües comunales. Por esta razón se intenta eliminar el fosfato de los agentes de limpieza ó bien reducir considerablemente su proporción.

La invención se refiere a polvos para fregar con un contenido en sustancias ligadoras de calcio compuestos de

a) compuestos pulverulentos, insolubles en agua. en caso dado conteniendo agua ligada, de fórmula general:



donde Cat significa un catión intercambiable por calcio, de la valencia n, x representa un número de 0,7 - 1,5, Me es boro ó aluminio e y representa un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4 con una capacidad ligadora de calcio de 50 a 200 mg. de CaO/g. de sustancia activa libre de agua (=AS);

b) cantidades predominantes de un componente insoluble en agua, distinto a los compuestos según a), de efecto limpiador mecánico;

c) agentes hidrosolubles, que apoyen el efecto limpiador, blanqueador ó desinfectante,

d) en caso dado, agentes acompañantes usuales a las sustancias mencionadas bajo a) y c).

Preferentemente se refiere la invención a polvos para fregar de la composición:

a) 2 - 30, preferentemente 5 - 20 % en peso de las sustancias definidas bajo a);

b) 60 - 97, preferentemente 70 - 94 % en peso de componentes de efecto limpiador mecánico, insolubles en agua, distintos a las sustancias definidas bajo a);

5 c) 1 - 10, preferentemente 2 - 7 % en peso de agentes tensioactivos, aniónicos, y/ó no iónicos, y/ó zwitteriónicos, y/ó agentes de blanqueo, ó bien de desinfección y/ó sustancias hidrosolubles, disolventes de compuestos de calcio ó ligadoras en forma compleja de calcio,

10 d) 0 - 20, preferentemente 1 - 10 % en peso de agentes de blanqueo ó de desinfección, así como, en caso dado, agentes acompañantes de las sustancias mencionadas bajo b) y c).

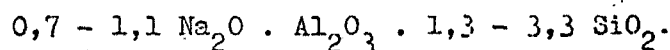
15 En los compuestos definidos bajo a) se encuentra como catión preferentemente sodio; pero también puede estar sustituido por hidrógeno, litio, potasio, amonio ó magnesio, así como los cationes de bases orgánicas hidrosolubles, por ejemplo, aquellas de aminas primarias, secundarias ó terciarias, ó bien alquilolaminas con un máximo de 2 átomos de carbono por resto alquilo ó bien como máximo 3 átomos de carbono por resto alquilol.

20 Estos compuestos se denominan a continuación, para mayor sencillez, "silicatos de aluminio". Todos los datos indicados para la obtención y aplicación de los silicatos de aluminio a emplear preferentemente valen en forma correspondiente para los demás compuestos reivindicados.

25 Estos silicatos de aluminio arriba definidos se pueden obtener en forma sencilla, aquí no reivindicada, por vía sintética, por ejemplo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua.
30 Para esta finalidad se pueden mezclar entre sí soluciones

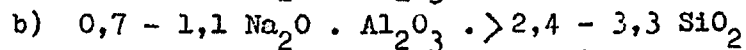
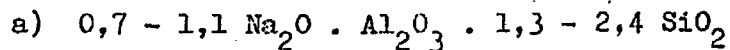
acuosas de los productos de partida ó hacer reaccionar un componente presente en estado sólido con el otro componente presente en estado líquido como solución acuosa. También mediante mezcla de ambos componentes presentes en estado sólido se obtienen, en presencia de agua, los silicatos de aluminio deseados. También de $Al_2(OH)_3$, Al_2O_3 ó SiO_2 se pueden obtener los silicatos de aluminio mediante reacción con soluciones de silicato alcalino ó 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 parece industrialmente menos interesante.

Los silicatos de aluminio, obtenidos por precipitación ó 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 ó 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. Los silicatos de aluminio cristalinos a emplear preferentemente, con una 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 dis-

tintas estructuras de cristal (ó bien de sus productos previos no cristalinos), que también se diferencian por sus fórmulas de sumas. Son éstas:



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

El silicato de aluminio amorfo ó cristalino, presente en suspensión acuosa se puede separar por filtración de la solución acuosa que queda y secar a temperaturas de por ejemplo, 50° C. y mas. Según las condiciones de secado contiene el producto mas ó menos agua ligada. Los productos anhidro se obtienen a 800° C. Si se quiere expulsar totalmente el agua, ésto 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 mas de 400° C. Es una ventaja especial de que los productos secados a temperaturas considerablemente mas 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 polvo fino, cuyo tamaño de partícula primario asciende según las condiciones de obtención hasta 0,01 μ .

Según la finalidad de uso proyectada se emplean productos cristalinos mas bastos con tamaño de partícula de 50 - 1 μ , productos cristalinos mas finos con tamaño de partícula de 10 - 0,01 μ , preferentemente de 8 - 0,1 μ , ó también productos mas finos y amorfos a los rayos X, de limpieza mas cuidadosa.

Para la formación de silicatos de aluminio microcristalinos, 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 invención, entonces se evita el desarrollo de cristales grandes, en caso dado entrelazados entre sí, mediante una lenta agitación de la masa cristalizante.

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 mas basto y que han sido molturados a la granulometría deseada. Para ello son adecuados, por ejemplo, molinos y/ó separadores de viento ó bien sus combinaciones. Estas últimas se describen por ejemplo, en Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie"; tomo 1, 1.951, páginas 632 - 634.

De los silicatos de aluminio sódicos se pueden obtener los silicatos de aluminio de otros cationes, por ejemplo, aquellos del potasio, magnesio ó 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 la cesión de los mencionados cationes, se quiere lograr un efecto especial, por ejemplo, el estado en disolución de agentes 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.

Como los silicatos de aluminio industriales, siempre que no estén suficientemente lavados, en suspensión acusa reaccionan alcalinamente, se puede, mediante su empleo en polvos para el fregado, prescindir de la adición, en otros casos usual, de sales inorgánicas alcalinas. Si, por otra parte, se desean polvos de fregado que como producto final reaccionen neutro ó hasta ligéramente ácido, entonces es posible la adición de sustancias de reacción ácida, con lo cual se puede lograr un aumento de la eficacia.

Ejemplos de sustancias de reacción ácida son: cloruro de amonio, hidrógeno-sulfatos, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido amidosulfónico, nitrato de úrea, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácidos polioxi- ó bien aldehidocarboxílicos y otros.

Como componentes insolubles en agua, de efecto limpiador mecánico, son adecuados los minerales finamente molturados, tales como cuarzo, feldespatos, marmol ó harina de fluorespato, caolina ó piedra pómez. En lugar de componentes minerales de efecto limpiador mecánico se pueden emplear también resinas sintéticas finamente molturadas ó sus mezclas con componentes de fregado minerales. También se pueden emplear componentes minerales, de efecto limpiador, recubier-

tos de una película de resina sintética. Entre los agentes hidrosolubles, que apoyan el efecto de limpieza, blanqueador ó desinfectante, se encuentran, por ejemplo, los agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos ó zwitteriónicos.

5 Los agentes tensioactivos contienen en la molécula como mínimo un resto orgánico hidrófobo y un grupo aniónico, zwitteriónico ó 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
10 - 22 y especialmente 12 - 18 átomos de carbono ó de un resto alquilaromático con 6 - 18, preferentemente 8 - 16 átomos de carbono alifático.

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

20 Como agentes tensioactivos del tipo sulfonato entran en consideración los alquilbencenosulfonatos (C_{9-15} -alquilo), las mezclas de alqueno- α hidroxialcanosulfonatos, así como disulfonatos, tal y como se obtienen, por ejemplo, de monocolefinas con enlace doble en la posición final ó interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y ulterior hidrólisis alcalina ó ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los alcanosulfonatos que se obtienen de los alcanos por sulfocloración ó sulfoxidación y ulterior hidrólisis ó bien neutralización, ó bien por adición de bisulfito a olefinas. Otros agentes tensioactivos del tipo sulfonato son los ésteres de ácidos α -sulfograsos, por
30

ejemplo, los ácidos α -sulfónicos de ésteres de metilo ó etilo hidrogenados del ácido graso de coco, de palma ó de sebo.

5 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 ó alcohol oleílico) y aquellos de alcoholes secundarios. También son adecuadas las alcanolamidas de ácido graso sulfatadas, los monoglicéridos de ácido graso ó los
10 productos de reacción de 1 - 4 moles de óxido etilénico con alcoholes grasos primarios ó secundarios ó alquifenoles.

 Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres ó bien amidas de ácido graso de los ácidos hidroxí- ó aminocarboxílicos ó bien sulfónicos, tales como,
15 por ejemplo, los sarcósidos de ácido graso, los glicolatos, lactatos, tauridos ó 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 mono-
20 di- 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 ó
25 alcanosulfonamida. Son especialmente importantes los productos de adición de 5 - 16 moles de óxido etilénico con alcoholes de grasa de coco ó de grasa de sebo, con alcohol oleílico ó 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. Ade-
30

más de estos agentes tensioactivos no iónicos hidrosolubles son, sin embargo, también de interés los poliglicoléteres no, ó bien no totalmente solubles en agua, con 1 - 4 restos de etilenglicoléter por molécula, especialmente cuando se emplean junto con agentes tensioactivos no iónicos ó aniónicos.

Además, como agentes tensioactivos no iónicos, se pueden emplear los productos de adición hidrosolubles conteniendo 20 - 250 grupos de etilenglicoléter y 10 - 100 grupos de propilenglicoléter de óxido de etileno con polipropilenglicol (= Pluronic[®]), alquilendiamin-polipropilenglicol (= Tetronics[®]) y alquilpolipropilenglicoles con 1 - 10 átomos de carbono en la cadena alquilo, en los cuales la cadena de polipropilenglicol actúa como resto hidrófobo.

También se pueden emplear agentes tensioactivos no iónicos del tipo de los aminoóxidos ó sulfóxidos.

La capacidad de formación de espuma de los agentes tensioactivos se puede aumentar ó 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, ante todo en los agentes tensioactivos del tipo sulfonato ó sulfato, las carboxi- ó sulfobetainas de actividad capilar, así como los no-iónicos del tipo alquilolamida arriba mencionados; además se han propuesto para esta finalidad los alcoholes grasos ó los dioles superiores en posición final.

Como agentes de blanqueo y de desinfección se pueden emplear los compuestos inorgánicos u orgánicos conocidos que, en presencia de agua, suministran H_2O_2 ó cloro activo.

De entre los compuestos que sirven como blanquea-

dores, 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, el perborax ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$). Estos compuestos se pueden sustituir parcial ó 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 úrea- H_2O_2 ó melamina- H_2O_2 , así como por sales perácidas suministradoras de H_2O_2 , tales como, por ejemplo, carboatos ($KHSO_5$), perbenzoatos ó peroxiftalatos.

Estos percompuestos se pueden emplear junto con activadores, tales como, por ejemplo, tetraacetil-etilendiamina ó tetraacetil-glicolurilo.

A los compuestos de cloro activo inorgánicos pertenecen los hipocloritos alcalinos, que se pueden emplear especialmente en forma de sus sales mixtas ó bien compuestos de adición a ortofosfatos ó a fosfatos condensados, tal como por ejemplo a piro- y polifosfatos ó 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 ó 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 SO_2 . A estos compuestos pertenecen el ácido dicloro- y triclorocianúrico ó bien sus sales, las

alquilguanidas ó alquilbiguanidas, las hidantoinas cloradas y melaminas cloradas.

Entre los compuestos hidrosolubles, disolventes de los compuestos de calcio, se encuentran también las sustancias de reacción ácida arriba mencionadas, destinadas a la neutralización de los agentes acompañantes alcalinos en caso dado existentes en los silicatos de aluminio. Como formadores de complejos con el calcio son adecuados, por ejemplo, los siguientes compuestos inorgánicos u orgánicos, que preferentemente se emplean en forma de sus sales sódicas: pirofosfato, trifosfato, polifosfatos superiores y metafosfatos.

Los formadores de complejos orgánicos para el calcio se encuentran entre las sales hidrosolubles, especialmente las sales sódicas de los ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, carboxialquiléteres, polímeros polianiónicos, especialmente los ácidos carboxílicos polímeros y los ácidos fosfónicos.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos son, el ácido maléico, ácido metilénmalónico, 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 aconítico, 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 ftálico, ácido tereftálico, ácido bencenonotri-, -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.

Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos son ácido iminodi- ó triacético, ácido hidroxietil-imidodiacético, ácido etilendiamin-tetraacético, ácido hidroxietil-etilendiamin-triacético, ácido dietilen-triaminpentaacético, así como los homólogos superiores que se pueden obtener por polimerización de un derivado de ácido N-aziridilcarboxílico, por ejemplo, del ácido acético, ácido succínico, ácido tricarbálico, y ulterior saponificación, ó por condensación de poliaminas con un peso molecular de 500 a 10.000 con sales cloroacéticas ó 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 ó ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden estar eterados total ó parcialmente con el ácido glicólico: glicol, di- ó triglicoles, glicerina, di- ó 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 mícico.

Entre los ácidos carboxílicos polímeros tienen un papel especial, por ejemplo, los polímeros del ácido acrílico, ácido hidroxiacrílico, ácido maléico, ácido itacóico, ácido mesacóico, ácido aconítico, ácido metilenmalóico, ácido

5 citracónico y similares, los copolímeros de los ácidos carboxílicos arriba mencionados entre sí ó con compuestos etilénicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobutileno, alcohol vinílico, vinilmetiléter, furano, acroleína, acetato de vinilo, acrilamida, acrilnitrilo, ácido metacrílico, ácido crotonico, etc, tales como por ejemplo, los copolímeros 1 : 1 de anhídrido maléico y etileno ó bien propileno ó bien furano.

10 Otros ácidos carboxílicos polímeros del tipo de los ácidos polihidroxipolicarboxílicos ó bien ácidos polialdehído-policarboxílicos son sustancias constituidas esencialmente de unidades de ácido acrílico y acroleína ó bien unidades de ácido acrílico y alcohol vinílico, que se pueden obtener por copolimerización de ácido acrílico y acroleína ó por
15 polimerización de acroleína y ulterior reacción según Cannizzaro, en caso dado, en presencia de formaldehído.

20 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-tetrafosfónico, ácido polivinilfosfónico, ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-1,1-difosfónico, ácido aminotrimetilentrifosfónico, ácido metilamino- ó etilamino-
25 dimetilendifosfónico, ácido etilen-diaminotetrametilentrifosfónico, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido fosfoacético, ácido fosfonopropiónico, ácido 1-fosfonoetanol-1,2-dicarboxílico, ácido 2-fosfonopropan-2,3-dicarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-
30 -2,3,4-tricarboxílico, así como los copolímeros de ácido vi-

nilfosfónico y ácido acrílico.

5 Según una forma de ejecución especial de la invención se emplean silicatos de aluminio que contengan encerrados agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos ó zwitteriónicos. Tales compuestos, hasta ahora no descritos en la literatura, se obtienen precipitando los silicatos de aluminio en presencia de los agentes tensioactivos a encerrar. Estos silicatos de aluminio son amorfos en los rayos X; en presencia de agua ceden lentamente los agentes tensioactivos que
10 contienen encerrados.

EJEMPLOS

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

20 En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcló la solución de aluminato silúida con agua desionizada, bajo fuerte agitación, con la solución de silicato. Ambas soluciones tenían temperaturas 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
25 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 tenía un pH de aproximadamente 10, se secó la torta de filtración. Siempre que se varió esta forma de obtención
30 general ésto se menciona 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, ó 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 Janke und Kunkel IKA-Werk, Staufen/Breisgau/República 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 molturó en un molino de bolas y en un separador centrífugo (Mikroplex - Windsichter de la Firma Alpine, Augsburg, República 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 ó bien to-

talmente cristalizados.

Todas las indicaciones de porcentos son % en peso.

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

5 1 litro de una solución acuosa conteniendo 0,54 g. de CaCl_2 (= 300 mg. $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ \text{d}$ (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 fuertemente durante 15' a una temperatura de 22°C .
10 ($\pm 2^\circ \text{C}$). 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: $(30 - x) \cdot 10$.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio I:

15 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.

9,420 kg. de agua,

20 2,445 kg. de una solución de silicato sódico al 25,8 % preparado de silicato comercial y ácido silícico fácilmente soluble en álcali, de la composición 1 Na_2O . 6,0 SiO_2

25 Cristalización: 24 horas a 80°C .

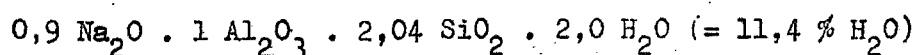
Secado: 24 horas a 100°C .

Composición: 0,9 Na_2O . 1 Al_2O_3 . 2,04 SiO_2 . 4,3 H_2O
(= 21,6 % H_2O)

Grado de cristalización: totalmente cristalino.

30 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:



que asimismo adecuado para los fines de la presente invención.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio II:

10 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

15 2,685 kg. de una solución de silicato sódico de la composición: 1 Na_2O . 6 SiO_2 (obtenida como indicado bajo I)

Cristalización: 24 horas a 80° C.

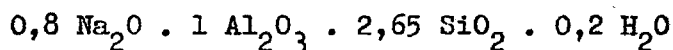
Secado: 24 horas a 100° C. y 20 Torr

20 Composición: 0,8 Na_2O . 1 Al_2O_3 . 2,65 SiO_2 . 5,2 H_2O

Grado de cristalización: totalmente cristalino

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:



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

30 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
	-	14,4
5	12,4	-
	-	8,8
	8,6	-
	7,0	-
	-	4,4 (+)
10	4,1 (+)	-
	-	3,8 (+)
	3,68 (+)	-
	3,38 (+)	-
	3,26 (+)	-
15	2,96 (+)	-
	-	2,88 (+)
	-	2,79 (+)
	2,73 (+)	-
	-	2,66 (+)
20	2,60 (+)	-

Es desde luego posible que en el diagrama de difracción de rayos X no se presenten todas estas líneas de interferencia, especialmente cuando los silicatos de aluminio no están totalmente cristalizados. Por esta razón se caracterizaron los valores d más importantes para la caracterización de estos tipos con un "(+)".

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio V:

Precipitación: 4,17 kg. de aluminato sódico de la composición: 38 % de Na_2O , 62 % de Al_2O_3

30 10,83 kg. de una solución al 34,9 % de silica

to sódico de la composición: 1 Na₂O
. 3,46 SiO₂

Cristalización: no ha lugar

Secado: 24 horas a 100° C.

5 Composición: 1,5 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2 SiO₂ . 3 H₂O

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:

10 Precipitación: 8,37 kg. de solución de aluminato de la com-
posición: 20,0 % de Na₂O, 10,2 %
de Al₂O₃, 69,8 % de H₂O

0,09 kg. de sosa caústica

5,34 kg. de agua

15 1,20 kg. de ácido silícico microcristalino
(Aerosil^R)

Cristalización: no ha lugar.

Secado: 24 horas a 100° C.

Composición: 0,9 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,04 SiO₂ . 6,7 H₂O

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X.

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

Condiciones para la obtención del silicato de boro XVI:

25 Precipitación: 3,20 kg. de solución de borato de la compo-
sición: 19,7 % de Na₂O, 19,7 % de
B₂O₃, 60,6 % de H₂O.

9,55 kg. de agua.

2,25 kg. de una solución al 34,5 % de sili-
cato sódico de la composición: 1
Na₂O . 3,46 SiO₂

Cristalización: 24 horas a 80° C.

30 Secado: 24 horas a 100° C. y 20 Torr.

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.

5 Los tamaños de partículas primarias de los silicatos de aluminio I, Ia, II y IIa 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.

10 Secado: 24 horas a 100° C.

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

Grado de cristalización: totalmente cristalino.

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

15 Condiciones para la obtención del silicato de aluminio IIm:

Precipitación: como para el silicato de aluminio II

Cristalización: 12 horas a 90° C.

Secado: 24 horas a 100° C. y 20 Torr.

Composición: $0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65 \text{ SiO}_2 \cdot 5,2 \text{ H}_2\text{O}$

20 Grado de cristalización: totalmente cristalino.

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

25 La distribución de la granulometría, determinada por análisis de sedimentación de los productos microcristalinos arriba descritos Im y IIm, se encontraba dentro del margen siguiente:

40 μ = 0 %	Máximo de la curva de distribución
10 μ = 100 %	de tamaños de partícula: 3 - 6 μ .
8 μ = 50 - 95 %	

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio W:

30 Una mezcla de 4,3 gr. de NaAlO_2 sólido y 111 g. de

una solución acuosa al 35 % de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$ se mezcló íntimamente, con ayuda de un mecanismo de cuchillas giratorias. Se presentó aquí una reacción exotérmica; por el calor de reacción se evaporó una parte del agua, de manera que el producto de reacción se obtuvo en forma de grumos. Después de suspender esta masa grumosa en agua, separación por filtración del agua y lavado ulterior se secó la torta de filtración húmeda en el armario secador en vacío a 100°C . hasta que se evaporó el agua adherida en el exterior. El polvo obtenido tenía un contenido en agua de un 45 %; el producto libre de agua tenía la composición: $1,2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ la capacidad ligadora de calcio fue de 120 mg. de CaO/g . de AS.

Para la obtención de un silicato de aluminio conteniendo agente tensioactivo se presentó una solución de agente tensioactivo y silicato alcalino en agua desionizada en un recipiente de 1 litro de capacidad y bajo mezcla simultánea con un agitador intenso se mezcló, en porciones, con la solución de aluminio. Después de continuar la agitación durante 30 minutos se separó la solución por succión del material sólido y el residuo de filtración se lavó con agua desionizada. El residuo de filtración se secó durante 3 horas a 100 Torr y 80°C . y después se analizó (Determinación del contenido en agua según Fischer; Determinación del contenido en agente tensioactivo mediante disolución de 0,5 g. del nuevo producto en 50 cc. de H_2SO_4 1-n bajo calor de ebullición y titración del agente tensioactivo según V. W. Reid, G. F. Longmann y E. Heinerth: "Tenside" Tomo 4 (1.967), páginas 292 - 304). Todos los datos del análisis, así como también los contenidos en agente tensioactivo se reflejen a los productos secados de esta manera, los rendimientos que se obtie

nen en un 70 - 95 % de la teoría se refieren a los materiales sólidos empleados.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio ABS:
(La abreviación ABS se explica mas adelante).

5 Condiciones de precipitación: 10 g. de ABS como solución industrial al 20 % y 90,4 g. de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{SiO}_2$ al 25 % disueltos en 300 cc. de agua desionizada se mezclan con una solución de 10 27,4 g. de aluminato de sodio (41 % de Na_2O , 54 % de Al_2O_3) en 80 cc. de agua.

15 Composición del producto precipitado secado: 1,2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,2 \text{SiO}_2 \cdot 6,3 \text{H}_2\text{O}$ 11,5 % de ABS

20 Los ejemplos siguientes describen las composiciones de algunos preparados según la presente invención. Los componentes salinos aquí contenidos -agentes tensioactivos salinos, otras sales orgánicas, así como sales inorgánicas- se encuentran, siempre que no se indique expresamente otra cosa, presentes como sales sódicas. Las abreviaciones o bien 25 denominaciones empleadas en las recetas a continuación se han de entender como sigue:

30 "ABS" es la sal de un ácido alquilbencenosulfónico obtenida por condensación de olefinas de cadena recta con benceno y sulfonación del alquilbenceno así formado, con 0 a 15, preferentemente 11 a 13 átomos de carbono en la cadena

alquilo.

"OA + x EO" designa los productos de adición de óxi-
do etilénico (EO) con alcohol oleílico industrial donde x de-
signa la cantidad molar de óxido etilénico adicionado a 1 mol
de alcohol.

"Sulfonato de olefina" es un sulfonato obtenido de
mezclas de olefina con 12 a 18 átomos de carbono por sulfona-
ción con SO_3 e hidrolización del producto de sulfonación con
lejía, que esencialmente se compone de alquensulfonato y hi-
droxialcansulfonato, además, sin embargo, también reducidas
cantidades de disulfonatos.

"FA-2-EO-sulfato" significa un producto de adición
sulfatado de 2 moles de óxido etilénico con 1 mol de alcohol
graso de coco.

"FAS" es alcohol de coco sulfatado.

"Dietanolamida de ácido graso" es la amida de áci-
do graso de coco y dietanolamina.

"Alcansulfonato" es un sulfonato obtenido de para-
fina con 12 a 16 átomos de carbono a través de la sulfoxida-
ción.

"Jabón" significa las sales sódicas de una mezcla
de ácido graso de la siguiente composición:

- 20 % de ácidos grasos- C_{12}
- 12 % de ácidos grasos- C_{14}
- 25 % de ácidos grasos- C_{16} y
- 43 % de ácidos grasos- C_{18}

"Perborato" es un producto conteniendo aproxima-
damente un 10 % de oxígeno activo, de la composición aproxima-
da $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Las explicaciones de las denomina-
ciones de los agentes tensioactivos se obtienen según el sen-

tido de lo arriba expuesto, debiéndose interpretar la expresión ácido graso en cada caso como mezcla de ácido graso de coco.

5 Los polvos para fregar se preparan mediante secado de un polvo acuoso que contienen los agentes tensioactivos aniónicos y Na_2SO_4 , mezcla del mismo con componentes insolubles en agua y pulverización de esta mezcla con OA + x EC ó bien etanolamida de ácido graso.

10 Todas las indicaciones de porcentos son % en peso.

EJEMPLO 1

- 25 % de ABS
1,0 % de 2-EO-sulfato de alcohol graso
2,0 % de Na_2SO_4
15 0,5 % de dietanolamida de ácido graso
10,0 % de silicato de aluminio I
84,0 % de marmol molido en forma de harina

20 El polvo para fregar terminado tenía buena fuerza de limpieza y también al emplear un agua de la red muy dura daba amplia espuma al fregar y en forma pulverulenta era pobre en la formación de polvo.

EJEMPLO 2

- 25 5,0 % de ABS
1,0 % de sulfato de alcohol graso
4,0 % de Na_2SO_4
2,0 % de ácido cítrico (mezclado con el polvo terminado)
12,0 % de silicato de aluminio V
30 78,0 % de polvo de polietileno

El polvo para fregar terminado reaccionaba neutro en una suspensión de agua de la red preparada para la aplicación práctica. Mostraba un buen efecto limpiador, espuraba bien, también en agua dura, y al emplear no dejaba huellas de arañazos sobre las superficies mecánicamente sensibles.

EJEMPLO 3

- 5,0 % de ABS
 - 2,0 % de Na_2SO_4
 - 12,5 % de silicato de aluminio II
 - 0,1 % de aceite perfumante
 - 0,7 % de dicloroisocianurato de potasio
 - 79,7 % de cuarzo molturado en forma de harina
- } Mezclado ulteriormente con el polvo

EJEMPLO 4

- 4,0 % de sulfonato de olefina
- 2,0 % de Na_2SO_4
- 0,5 % de nonilfenol + 10 EO
- 10,0 % de silicato de aluminio Im
- 2,0 % de perborato (agregado al producto terminado)
- 81,5 % de feldespato en forma de harina

EJEMPLO 5

- 3,0 % de jabón (conteniendo 20 % de agua)
 - 5,0 % de ácido carboximetiltartrónico, sal sódica
 - 5,0 % de silicato de aluminio VI
 - 2,0 % de perborato
 - 2,0 % de tetraacetilglicorurilo
 - 83,0 % de harina de piedra pomez
- } Agregado a la mezcla terminada

Los ejemplos 4 y 5 representan polvos para fregar, blanqueadores, con buena capacidad limpiadora, blanqueadora y de formación de espuma.

5

EJEMPLO 6

3,0 % de ABS
0,5 % de Na_2SO_4
10,0 % de silicato de aluminio W
0,1 % de aceite de perfume
10 86,4 % de cuarzo en forma de harina

EJEMPLO 7

2,0 % de ABS
1,0 % de OA + 10 EO
15 1,0 % de OA + 5 EO
5,0 % de Na_2CO_3
8,0 % de silicato de aluminio W
0,1 % de aceite de perfume
20 82,9 % de marmol en forma de harina

EJEMPLO 8

3,0 % de jabón (como polvo de jabón)
2,0 % de ácido cítrico
30,0 % de silicato de aluminio ABS
25 0,2 % de aceite de perfume
64,8 % de serrín

El ácido cítrico sirve para neutralizar las sustancias contenidas en el silicato de aluminio, hidrosolubles, no extraídas por lavado, y de reacción alcalina. El efecto abrasivo de este polvo para fregar es especialmente suave,

30

Limpiador mecánico,

c) agentes hidrosolubles, que apoyen el efecto limpiador, blanqueador ó desinfectante,

d) en caso dado, agentes acompañantes usuales a las sustancias mencionadas bajo a) y c).

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sustancias definidas bajo a) tienen una capacidad ligadora de calcio de 100 - 200 mg. de CaO/g. de AS.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las superficies sólidas se frotaba bajo ligera aplicación de presión en presencia de agua con una mezcla de:

a) 2 - 30, preferentemente 5 - 20 % en peso de las sustancias definidas bajo a),

b) 60 - 97, preferentemente 70 - 94 % en peso de componentes de efecto limpiador mecánico, insolubles en agua, distintos a las sustancias definidas bajo a),

c) 1 - 10, preferentemente 2 - 7 % en peso de agentes tensioactivos, aniónicos, y/ó no iónicos, y/ó zwitteriónicos, y/ó agentes de blanqueo, ó bien de desinfección y/ó sustancias hidrosolubles, disolventes de compuestos de calcio ó ligadoras en forma compleja de calcio,

d) 0 - 20, preferentemente 1 - 10 % en peso de agentes de blanqueo ó de desinfección, así como, en caso dado, agentes acompañantes de las sustancias mencionadas bajo b) y c).

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las sustancias definidas bajo a) contienen encerrados agentes tensioactivos aniónicos, no ióni-

