

437254

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: ES 4869.

CMD

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el lavado y limpieza de materia-
les sólidos.

=====

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

=====

5

Los actuales agentes de lavado y de limpie-
za contienen frecuentemente mayores cantidades de fos-
fatos condensados, especialmente trifosfatos, que son
los responsables del buen efecto limpiador de estos
agentes. El contenido en fosfato de estos agentes es

**POOR
QUALITY**



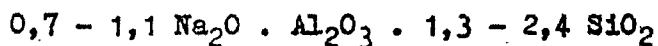
5 criticado públicamente en relación con cuestiones de la protección del ambiente; se mantiene frecuentemente el criterio de que este fosfato, que llega a través del agua a los ríos y a los lagos, conduce a la eutrofización de las aguas, es decir, a un aumento del crecimiento de algas y del consumo de oxígeno. Por esta razón se intenta eliminar el fosfato de los procesos de lavado y de limpieza, o bien de los agentes empleados para ello, o bien reducir considerablemente su proporción.

10 En la solicitud de patente A 32 77/73 (OE 4642) de prioridad anterior, aún no publicada, se describe un procedimiento para el lavado de textiles en el que estos se tratan con una flota en la que están suspendidos, finamente repartidos, compuestos insolubles en agua, que muestran una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sustancia activa de lavado (=AS), libre de agua, en caso dado conteniendo agua ligada, de fórmula general



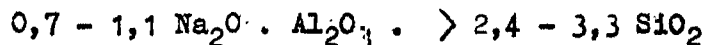
20 donde Cat significa un catión intercambiable por calcio con la valencia n, x es un número entre 0,7 y 1,5. Me significa boro o aluminio, e y significa un número de 0,8 - 6, preferentemente de 1,3 - 4.

25 Estos silicatos finamente repartidos, insolubles en agua, pueden ser amorfos a los rayos X o cristalinos. Se pueden emplear en el lavado de los textiles en lugar de los fosfatos, especialmente de los trifosfatos. Con preferencia se emplean silicatos de aluminio cristalinos de la composición





También los silicatos de aluminio de la composición



5 son, según la solicitud de patente, asimismo de anterior
prioridad, sin publicar, de especial interés práctico. Estos
tipos de silicato de aluminio se obtienen sintéticamente; tie-
nen una capacidad ligadora de calcio que se encuentra en la
zona entre 100 y 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro,
pero se diferencian, sin embargo, en sus estructuras crista-
10 lina. Como sustancia activa se denomina el silicato inter-
cambiador de cationes, insoluble en agua, de la definición
de arriba, cuya agua ligada se retiró por calentamiento du-
rante una hora a 800°C .

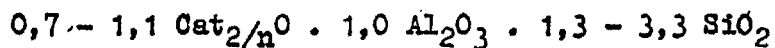
15 Los silicatos de aluminio arriba definidos se pue-
den obtener en forma sencilla, preferentemente, por mezcla
de soluciones acuosas de silicato y aluminio. Durante el
proceso de precipitación es ventajoso agitar intensamente la
suspensión, con lo cual se fomenta el desarrollo de tamaños
de partícula reducidos. También en un ulterior proceso de
20 cristalización se recomienda una agitación de la masa cris-
talizante. Se puede obtener así un producto que, como afi-
mo en un 80 % en peso se compone de partículas con un tamaño
entre 10 y $0,01 \mu$, especialmente entre 8 y $0,1 \mu$, y que
prácticamente no contienen partículas $> 40 \mu$.

25 Los silicatos intercambiadores de cationes, insolu-
bles en agua, arriba definidos, especialmente los silicatos
de aluminio, se emplean, según las enseñanzas de las solici-
tudes de patente de prioridad anterior citadas, en las flo-
tas de tratamiento, ventajosamente, junto con un aditivo de
30 agente formador de complejos o de precipitación soluble en



agua para iones de calcio así como, en caso dado, también junto con ulteriores componentes usuales en las flotas de lavado y de limpieza, tales como, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes blanqueadores, portadores de suciedad, etc.

5 La invención se refiere a un procedimiento para el lavado y limpieza de materiales sólidos, especialmente para el lavado o blanqueado de textiles, y para el lavado a máquina de vajilla, con una flota acuosa en la que están suspendidos en forma finamente distribuida silicatos de aluminio insolubles en agua, capacitados para ligar los formadores de dureza del agua y teniendo una capacidad ligadora de calcio de 100 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa libre de agua, en caso dado, conteniendo agua ligada, cristalinos, obtenidos por vía sintética, de la composición



donde Cat significa un catión intercambiable por el ión de calcio, con la valencia n, preferentemente un catión de álcali y especialmente el catión sodio, caracterizado porque estos cristallitos de silicato de aluminio muestran esquinas y aristas redondeadas. Preferentemente se componen estos cristallitos, con esquinas y aristas redondeadas, como mínimo en un 80 % de partículas con un tamaño de $8 - 0,01 \mu$, especialmente $6 - 0,1 \mu$, y no presentan practicamente partículas mayores a 30μ . El diámetro medio de las partículas de estos cristallitos se encuentra en la mayoría de los casos en la zona entre 3 y 6μ .

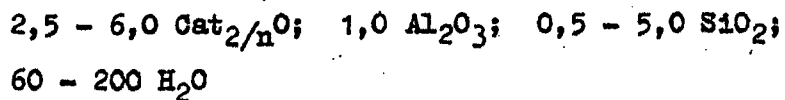
20
25
30 Sorprendentemente se observó, al emplear según la presente invención los cristallitos de silicato de aluminio con esquinas y aristas redondeadas que estos, en comparación



5 con los silicatos de aluminio con formas de cristal bien des
arrolladas, de igual composición y prácticamente igual capa-
cidad ligadora de calcio, producen un desarrollo más rápido
del intercambio de iones y una mejora de la fuerza de lava-
do. Además, los silicatos de aluminio cristalinos con esqui-
nas y aristas redondeadas forman una suspensión comparativa-
mente mas estable en la flota de tratamiento y conducen, por
lo tanto, también a una enjuagabilidad mejorada en las máqui-
nas de lavado y enjuagado de los tejidos de textiles o bien
10 una eliminación por enjuague de las superficies duras.

Los cristalitos de silicato de aluminio, preferen-
temente fabricados y empleados, con esquinas y aristas redon-
deadas, son los silicatos de aluminio sódico de la composi-
ción arriba mencionada debido a la forma de obtención, eco-
nómicamente más favorable a partir de productos de partida
15 fácilmente obtenibles.

Si se quieren obtener los silicatos de aluminio,
empleados según la presente invención, con esquinas y aris-
tas redondeadas se partirá ventajosamente de un preparado
20 cuya composición molar se encuentra preferentemente en la
zona



25 donde $\text{Cat}_{2/n}$ tiene el significado arriba indicado y, en es-
pecial, significa el ión sodio. Este preparado se hace
cristalizar en la forma usual. Ventajosamente esto se reali-
za calentando, bajo agitación, el preparado durante 1/2 ho-
ra como mínimo a $70 - 120^\circ\text{C}$, preferentemente a $80 - 95^\circ\text{C}$.

30 El producto cristalino se aísla en forma sencilla



mediante separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar los productos ulteriormente con agua y secarlos antes de su ulterior elaboración.

5 También al trabajar con un preparado, cuya composición varíe poco de la arriba indicada, se obtienen aún productos con esquinas y aristas redondeadas, especialmente cuando la variación se refiere a uno de los cuatro parámetros de concentración arriba indicados. Según se alejen más de las condiciones del preparado arriba mencionadas me-
10 nos redondeadas estarán las esquinas y aristas, o bien se obtienen productos que poseen solo reducidas propiedades intercambiadoras de cationes.

15 El preparado de la composición arriba mencionada se obtiene preferentemente mediante mezcla de una solución de silicato alcalino con una solución de aluminato alcalino o una solución de silicato alcalino, una solución de aluminato alcalino y una solución de hidróxido alcalino. Aquí es de importancia subordinada la dirección de mezcla que se mantenga, es decir, cual de las soluciones a mezclar se presenta y cual se agrega. Para el desarrollo de cristalitos
20 con esquinas y aristas redondeadas son de importancia, en primer lugar, las proporciones de concentración en la mezcla de estas soluciones y un determinado contenido en agua. Por lo tanto se puede decir que de los gérmenes de cristal en
25 el gel del preparado, bajo la influencia del mayor contenido en álcali y la mayor concentración total, en comparación con las condiciones de obtención para los silicatos de aluminio con formas de cristal destacadas, se desarrolla la
30 formación de los cristalitos empleados según la presente invención con esquinas y aristas redondeadas, entendiéndose



bajo cristallitos con esquinas y aristas redondeadas todas las formas con esquinas y aristas truncadas hasta estructuras casi esféricas.

5 Para el desarrollo de tamaños de partícula reducido contribuyen ya las condiciones de preparación arriba indicadas; en igual sentido actúa una intensa agitación durante el proceso de precipitación, sometiendo las soluciones de alumi-
10 nato y de silicato mezcladas entre sí - que también se pueden introducir simultáneamente en el recipiente de reacción - a fuertes solicitudes de cizallamiento. También puede ser ventajosa, durante la ulterior cristalización, a temperatura más elevada, una agitación de la masa cristalizante.

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

25 La cantidad de silicato de aluminio necesaria para lograr un buen efecto de lavado o bien de limpieza depende, por una parte, de su capacidad ligadora de calcio, por otra parte, de la cantidad y del grado de ensuciamiento de los ma-
30 teriales a tratar, y de la dureza y de la cantidad del agua empleada. Al emplear agua dura es conveniente dimensionar la cantidad del silicato de aluminio de manera que la dureza residual del agua no ascienda a más de 5° de dureza alemana

**POOR
QUALITY**



(lo que corresponde a 50 mg de CaO/l), preferentemente 0,5 a 2° de dureza alemana (dH) (5 a 20 mg de CaO/l). Para lograr un efecto óptimo de lavado o bien de limpieza se recomienda, especialmente con sustratos muy ensuciados, emplear un cierto exceso de silicatos de aluminio para ligar también los formadores de dureza contenidos en la suciedad soltada en forma total o parcialmente. Por lo tanto, la concentración de aplicación de los silicatos de aluminio puede encontrarse en la zona preferente de 0,2 - 10 g de AS/l, especialmente de 1 - 6 g de AS/l.

Además es ventajoso, para que la suciedad se pueda eliminar con rapidez más considerable y/o más completamente, si a la flota de tratamiento se le agrega una sustancia que ejerza sobre el calcio existente en el agua, como formador de dureza, un efecto complejador y/o precipitador. Como formadores de complejos para el calcio son para el fin de la presente invención también adecuadas las sustancias con una capacidad formadora de complejos tan reducida, que hasta ahora no se consideraban como formadores de complejos típicos para el calcio, pero sin embargo, tales compuestos tienen frecuentemente la capacidad de retardar la precipitación del carbonato de calcio de las soluciones acuosas.

El ventajoso efecto de estas sustancias formadoras de complejo o bien precipitadoras se aprecia ya con reducidas cantidades adicionales de por ejemplo 0,05 - 2 g/l, especialmente de 0,1 a 1 g/l. También se pueden emplear cantidades considerablemente mayores, pero al emplear agentes complejadores o bien precipitadores que contienen fósforo se seleccionarán cantidades de manera que la carga en fósforo del agua residual sea considerablemente inferior que al emplear



los agentes de lavado actualmente usuales a base de trifosfato.

5 A los agentes complejadores o bien de precipitación pertenecen aquellos de naturaleza inorgánica, tales como por ejemplo, el pirofosfato, trifosfato, polifosfatos superiores y metafosfatos.

10 Los compuestos orgánicos que sirven como complejadores o bien agentes de precipitación para el calcio se encuentran entre los ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, carboxialquiléteres, polímeros polianiónicos, especialmente los ácidos carboxílicos polímeros y los ácidos fosfónicos, empleándose estos compuestos en la mayoría de los casos en forma de sus sales hidrosolubles.

15 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 metilomalónico, ácido citraoico, ácido mesaoico, ácido itaoico, 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 ciclohexan-hexancarboxílico, ácido tetrahidrofurantetracarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido bencenotri-, -tetra- ó -penta-carboxílico, así como el ácido melítico.

20

25

30 Ejemplos de ácidos hidroximono- ó -policarboxílicos son el ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, áci-



do tartrónico, ácido metiltartrónico, ácido glucónico, ácido glicérico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido salicílico.

Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos son glicina, glicilglicina, alanina, asparagina, ácido glutámico, ácido aminobenzoico, ácido iminodi- ó triacético, ácido hidroxietil-
5 iminodiacético, 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, o por condensación de poliaminas con un peso molecular de 500 a 10000 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 parcial
15 mente 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 mucico.

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 vienen un
papel especial, por ejemplo, los polímeros del ácido acríli-
co, ácido hidroxiaacrílico, ácido maléico, ácido itacónico,
ácido mesacónico, ácido aconítico, ácido metilennalónico, áci-
do citracónico y similares, los copolímeros de los ácidos car-
boxílicos arriba mencionados entre si o con compuestos etilé-
nicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobu-
tileno, alcohol vinílico, vinilmetiléter, furano, acroleína,
acetato de vinilo, acrilamida, acrilnitrilo, ácido metacrí-
lico, ácido crotónico, etc, tales como por ejemplo, los copo-
limeros 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 polialdehí-
do-policarboxílicos son sustancias constituidas esencialmen-
te 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 po-
limerización de acroleína y ulterior reacción según Cannizza-
ro, en caso dado en presencia de formaldehído.

Ejemplos de formadores de complejos orgánicos fos-
forosos son los ácidos alcanopolifosfónicos, ácidos amino- e
hidroxialcanopolifosfónicos y ácidos fosfonocarboxílicos, ta-
les como, por ejemplo, los compuestos ácido metanodifosfóni-
co, ácido propan-1,2,3-trifosfónico, ácido butan-1,2,3,4-te-
trafosfónico, ácido polivinilfosfónico, ácido 1-aminoetan-1,
1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-1,1-difosfónico, ácido
aminotrimetilentrifosfónico, ácido metilamino- ó etilamino-
dimetilenfosfónico, ácido etilen-diaminotetrametilentetra-
fosfónico, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido fosfo-



5 noacético, ácido fosfonopropiónico, ácido 1-fosfoetanol-1, 2-dicarboxílico, ácido 2-fosfonopropan-2,3-dicarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-2,3,4-tricarboxílico, así como los copolímeros de ácido vinilfosfónico y ácido acrílico.

10 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 tratamiento en como máximo 0,6 g/l, preferentemente en como máximo 0,3 g/l de fósforo orgánico y/o inorgánico ligado. Pero también se puede trabajar con buenos resultados totalmente libre de fósforo.

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

25 Los textiles a lavar se pueden componer de las más distintas fibras de origen natural o sintético. Entre estas se encuentran, por ejemplo, el algodón, la celulosa regene-

30



5 rada ó el lino, así como los textiles que contienen algodón altamente ennoblecido o fibras químicas sintéticas, tales como, por ejemplo, poliamida, poliéster, poliacrilnitrilo, poliuretano, cloruro de polivinilo ó fibras de cloruro de polivinilideno. Los agentes de lavado de la presente invención se pueden emplear también para el lavado de los textiles denominados "de fácil cuidado" ocasionalmente también como "libres de plancha" de tejidos mixtos de fibras sintéticas-algodón.

10 Al lavar y limpiar tales sustratos empleando flotas de limpieza conteniendo suspendidos silicatos de aluminio se puede mejorar el efecto de lavado o bien de limpieza mediante los componentes usuales de tales flotas acuosas de tratamiento. Entre estos se encuentran, por ejemplo, agentes tensioactivos, estabilizadores o inhibidores de la espuma del tipo de los agentes tensioactivos y no tensioactivos, reblandecedores de textiles, sustancias de armazón de reacción neutra o alcalina, blanqueadores de efecto químico así como estabilizadores y/o activadores para estos, portadores de suciedad, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, enzimas, aclaradores, colorantes y odorantes, etc.

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

0,1 - 2,5 g/l de agentes tensioactivos

0,5 - 6 g/l de sustancias de armazón

0,15- 0,4 g/l de oxígeno activo o bien cantidades equivalentes de cloro activo.

25
30 El pH de las flotas de tratamiento se puede encon-



trar, según el sustrato a lavar o bien a limpiar, en la zona de 6 - 13, preferentemente de 8,5 - 12.

5 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.

10 El procedimiento, sin embargo, también es adecuado para el lavado de aparatos que se han ensuciado por otros residuos distintos a restos de alimentos, por ejemplo, para el lavado de aparatos de laboratorio.

20 Para el lavado mecánico de la vajilla, los silicatos de aluminio arriba definidos se emplean preferentemente en una concentración de 0,5 - 3 g/l. En especial se combinan 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 de 8 a 13. Tales sustancias de reacción alcalina son preferentemente silicatos alcalinos y carbonatos alcalinos y, siempre que se deseen valores pH superiores, álcalis cáusticos.

25 El efecto del procedimiento de la presente invención, o bien de los medios que sirven para su realización, 30



se pueden mejorar mediante adición de reducidas cantidades de agentes tensioactivos. Además ha demostrado ser ventajosa una adición de sustancias oxidantes, especialmente de compuestos de cloro activo, en caso dado, también de percompuestos.

5

Desde hace tiempo se viene buscando un sustituto del fosfato utilizable que no solo sea capaz de ligar el calcio, sino que además se pueda disociar biológicamente en las aguas residuales. Por esta razón se han propuesto los más distintos compuestos orgánicos como sustitutos del fosfato. La enseñanza técnica de la presente invención de emplear para esta finalidad silicatos de aluminio insolubles en agua, intercambiadores de cationes, es por lo tanto una inversión total de la dirección de trabajo de todos los especialistas. Aquí es especialmente sorprendente que los silicatos de aluminio insolubles en agua se puedan retirar totalmente de los textiles por enjuagado. El empleo de los silicatos de aluminio produce en un doble aspecto un alivio en las aguas residuales: las cantidades de fósforo que llegan a las aguas residuales se reducen considerablemente o bien se eliminan totalmente; además, los silicatos de aluminio no precisan de ningún oxígeno para su disociación biológica. Son de naturaleza mineral, sedimentan en las instalaciones clarificadoras o en las aguas naturales y cumplen por lo tanto las exigencias ideales para un sustituto del fosfato.

10

15

20

25

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

30



Los agentes destinados para la realización del procedimiento reivindicado contienen, además de un compuesto inorgánico u orgánico como mínimo, de efecto lavador, blanqueador o limpiador, como compuesto ligador del calcio los silicatos de aluminio arriba definidos. Además, en tales agentes pueden estar presentes los demás agentes auxiliares y aditivos usuales, en la mayoría de los casos en cantidades más reducidas.

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

Los agentes pueden contener además formadores de complejos o bien agentes de precipitación para el calcio, cuyo efecto, según la naturaleza química del agente se aprecia preferentemente en contenidos de un 2 - 15 %. Estos formadores de complejos, o bien agentes de precipitación, pueden estar contenidos en los preparados también en mayores cantidades, sin embargo, con la limitación de que entonces la cantidad de los fosfatos y/o fosfonatos inorgánicos, en caso dado existentes en los agentes, no será superior a un contenido total de fósforo calculado en el agente de un 6 %, preferentemente de un 3 %.

Todas estas indicaciones de porcentajes son porcentajes en peso; se refieren, en el caso de los silicatos de aluminio, a la sustancia seca aún conteniendo agua ligada.

A los compuestos de efecto lavador, blanqueador o limpiador, contenidos en los agentes de lavado o de limpieza pertenecen, por ejemplo, los agentes tensioactivos, los estabilizadores o inhibidores de espuma del tipo de los tensioactivos y no tensioactivos, reblandecedores de textiles, sus



tancias de armazón de reacción neutra o alcalina, agentes de blanqueo de efecto químico, así como estabilizadores y/o activadores para estos. Otros compuestos auxiliares y adicionales, en la mayoría de los casos presentes en una cantidad más reducida, son, por ejemplo, los inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, portadores de la suciedad, enzimas, aclaradores, colorantes y odorantes, etc.

5

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

10

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

5 - 70 % de silicatos de aluminio de la definición de arriba,

15

2 - 45 % de formadores de complejos para el calcio,

0 - 50 % de álcalis de lavado no capacitado para la formación de complejos (= sustancias de armazón alcalinas),

20

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

La composición de los agentes para el lavado a máquina de vajilla se encuentra por lo general dentro del margen de la siguiente receta:

25

10 - 60 % en peso de silicatos y/o carbonatos y/o hidróxidos alcalinos, que parcialmente pueden estar sustituidos por formadores de complejos inorgánicos conteniendo fósforo, estos últimos preferentemente en cantidades que corresponden a las cantidades de fósforo máximas indicadas mas arriba.

30



10 - 65 % en peso de silicatos de aluminio de la definición de arriba,

0 - 40 % en peso de los demás componentes usuales en los agentes para el lavado de vajillas a máquina.

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

10 1,0 - 10 % en peso de sustancias que contienen cloro activo u oxígeno activo,

0,5 - 10 % en peso de agentes tensioactivos, especialmente agentes tensioactivos no iónicos,

2,0 - 20 % en peso de sulfato sódico y/o agua.

15 Sigue a continuación una enumeración de las sustancias adecuadas para su empleo en el procedimiento de la presente invención.

20 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.

25 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.

30



5 Como agentes tensioactivos del tipo sulfonato en-
tran en consideración los alquilbencenosulfonatos (C_{9-15} -al-
quilo), 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 in-
terior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y ul-
terior hidrólisis alcalina o ácido de los productos de sul-
fonación. También son adecuados los alcanosulfonatos que se
obtienen de los alcanos por sulfocloración o sulfoxidación
10 y ulterior hidrólisis o bien neutralización, o bien por adi-
ción 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
15 sebo.

Agentes tensioactivos adecuados del tipo sulfato
son los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes prima-
rios (por ejemplo, de alcoholes de grasa de coco, alcoholes
de grasa de sebo o alcohol olefílico) y aquellos de alcoholes
20 secundarios. También son adecuadas las alcanolamidas de
ácido graso sulfatadas, los monoglicéridos de ácido graso
o los productos de reacción de 1 - 4 moles de óxido etilé-
nico con alcoholes grasos primarios o secundarios o alquil-
fenoles.

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

30 Los agentes tensioactivos aniónicos se pueden em-



plear en forma de sus sales sódicas, potásicas y amónicas, así como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono- ó trietanolamina.

5 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, alquilfenol, ácido graso, amina grasa, amida de ácido graso o alcanosulfonamida. Son especialmente importantes los productos de adición de 5 - 16 moles de óxido etilénico con 10 alcoholes de grasa de coco o de grasa de sebo, con alcohol oleílico o con alcoholes secundarios con 8 - 18, preferentemente 12 - 18 átomos de carbono, así como con mono- ó dial- 15 quilfenoles con 6 - 14 átomos de carbono en los restos alquilo. Además de estos no-iónicos hidrosolubles son, sin embargo, también de interés los poliglicoléteres no, o bien no totalmente solubles en agua, con 1 - 4 restos de etilenglicoléter por molécula cuando se emplean junto con agentes tensioactivos no iónicos o aniónicos.

20 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 (= Pluronics[®]), alquilendiamin-polipropilenglicol (= Tetronics[®]) y alquilpolipropilenglicoles con 1 - 10 25 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 o sulfóxidos.

30 La capacidad de formación de espuma de los agentes tensioactivos se puede aumentar o disminuir mediante la com-



binación de tipos de agentes tensioactivos adecuados; una disminución se puede lograr también mediante adición de sustancias orgánicas no de la clase de los tensioactivos.

5 Como estabilizadores de espuma son adecuados, 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 mencionados; además se han propuesto para esta finalidad los alcoholes grasos o los dioles superiores en posición final.

10 Una capacidad de espumación más reducida, deseable 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
15 de carbono del resto de ácido graso; los jabones de los ácidos grasos C₂₀₋₂₄ saturados son, por esta razón, especialmente adecuados como amortiguadores de la espuma.

20 Entre los inhibidores de la espuma, de la clase de los no 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
25 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.

30 Asimismo son adecuados como inhibidores de espuma,



5 de la clase de los no tensioactivos, los compuestos orgánicos insolubles en agua, tales como las parafinas o las halogenoparafinas con puntos de fusión inferiores a 100°C, las cetonas C₁₈ hasta C₄₀ alifáticas, así como los ésteres de ácido carboxílico alifáticos que en el resto ácido o en el resto alcohol, en caso dado también en ámbos de estos restos, contienen como mínimo 18 átomos de carbono (por ejemplo, tri-
10 glicéridos 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.

15 Los no-iónicos de espumación especialmente débil, que se pueden emplear tanto por sí solos como también en combinación con los agentes tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos y no iónicos, y que reducen la capacidad de formación de espuma de los agentes tensioactivos de fuerte formación de espuma, son los productos de adición de óxido propilénico con los mencionados polietilenglicoléteres de actividad capilar, así como los productos de adición, asimismo ya
20 descritos, de óxido etilénico con polipropilenglicoles y con alquilendiaminopolipropilenglicoles o bien con C₁₋₁₀-alquilo-polipropilenglicoles.

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

30 Sales utilizables son, por ejemplo, los bicarbonatos, carbonatos, boratos o silicatos de los álcalis, alcali-sulfatos así como las sales alcalinas de ácidos sulfónicos, carboxílicos y sulfocarboxílicos orgánicos, no capilar-activos, conteniendo 2 - 9 átomos de carbono. Entre estas se en



uentran, por ejemplo, las sales hidrosolubles del ácido ben-
eno-, tolueno-, xileno- ó cumolsulfónico y del ácido sulfo-
acético, ácido sulfosuccínico ó del ácido sulfoftálico.

5 Los compuestos mencionados al principio como forma-
dores de complejos, o bién como agentes de precipitación pa-
ra el calcio se pueden utilizar en general como sustancias
de armazón; estas pueden estar por lo tanto presentes en los
agentes de la presente invención en mayores cantidades a las
que serían necesarias para cumplir su función como formadoras
10 de complejos o bien como agentes de precipitación para el
calcio.

Los componentes de los productos a emplear prefe-
rentemente como agentes de lavado de textiles, o bien como
agentes de limpieza del hogar, especialmente las sustancias
15 de armazón, se seleccionan en la mayoría de los casos de ma-
nera que el pH de una solución al 1 % del preparado se en-
cuentre en la mayoría de los casos entre 7 - 12. Aquí tie-
nen, por ejemplo, los agentes de lavado finos en la mayoría
de los casos una reacción neutra hasta débilmente alcalina
20 (pH = 7 - 9,5), mientras los agentes de reblandecimiento,
prelavado y lavado por hervor se ajustan más fuertemente al-
calinos (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
25 de silicatos alcalinos con proporciones $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ adecua-
das, o de álcalis cáusticos.

De entre los compuestos que sirven como blanqueado
res, suministradores en agua de H_2O_2 , tienen especial impor-
tancia el tetrahidrato de perborato sódico ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
30 y el monohidrato ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Pero también se pueden emplear



otros boratos suministradores de H_2O_2 , por ejemplo, el perborax ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$). Estos compuestos se pueden sustituir parcial o totalmente por otros portadores de oxígeno activo, especialmente por peroxihidrato, tales como peroxicarbonatos ($Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$), 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, carcoatos ($KHSO_5$), perbenzoatos o peroxifalatos.

Se recomienda incorporar los estabilizadores usuales solubles y/o insolubles en agua para los compuestos peroxi junto con estos en cantidades de un 0,25 - 10 % en peso. Como estabilizadores insolubles en agua, que ascienden preferentemente por ejemplo a un 1 - 8, especialmente a un 2 - 7% del peso de la totalidad del preparado, se pueden emplear los silicatos de magnesio, obtenidos en la mayoría de los casos por precipitación de soluciones acuosas, $MgO:SiO_2 = 4:1$ a $1:4$, preferentemente $2:1$ a $1:2$, y especialmente $1:1$.

Como estabilizadores solubles en agua, que pueden estar presentes junto con los insolubles en agua, son adecuados, de los agentes formadores de complejos y agentes de precipitación para iones de calcio arriba mencionados, aquellos formadores de complejos orgánicos que también posean un destacado efecto complejador para iones de metal pesado, tales como, por ejemplo, las sales alcalinas del ácido etilendiamin tetraacético, ácido aminotrimetilentrifosfónico o ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico.

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



contengan activador.

5 Como activadores para percompuestos suministrado-
res en agua de H_2O_2 sirven determinados compuestos N-acíli-
cos, O-acílicos formadores con este H_2O de perácidos orgáni-
cos especialmente compuestos acetílicos, propionílicos o ben-
zofílicos, así como carbonatos o bien pirocarbonatos. Com-
puestos utilizables son, entre otros: aminas N-diaciladas y
N,N'-tetraaciladas, tales como, por ejemplo, N,N,N',N'-tetra-
10 acetilmetilendiamina o bien -etilendiamina, N,N-diacetilani-
lina y N,N-diacetil-p-toluidina, o bien hidantoínas 1,3-dia-
ciladas, alquil-N-sulfonil-carbonatos, por ejemplo, N-metil-
N-mesilacetamida, N-metil-N-mesil-benzamida, N-metil-N-mesil-
-p-nitrobenzamida y N-metil-N-mesil-p-metoxibenzamida, hidra-
15 zidas cíclicas N-aciladas, triazoles aciladas o urazolas, ta-
les como, por ejemplo, la hidrazida de ácido monoacetilmalef-
nico, hidroxilaminas O,N,N-trisustituídas, tales como, por
ejemplo, O-benzoil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-acetil-N,N-
succinil-hidroxilamina, O-p-metoxibenzoil-N,N-succinil-hidro-
20 xilamina, 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 tribenzoilcia-
25 nurato, anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo, anhí-
drido de ácido benzoico, anhídrido de ácido m-clorobenzoico,
anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido 4-cloroftáli-
co, ésteres de azúcar, tales como por ejemplo, pentaacetato
de glucosa, 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolidinas, por ejem-
30 plo, los compuestos 1,3-diformil-4,5-diacetoxi-imidazolidina,
1,3-diacetil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-



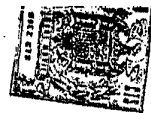
-dipropioniloxi-imidazolidina, glicolurilos acilados, tal como, por ejemplo, tetrapropionilglicolurilo o diacetil-dibenzoil-glicolurilo, 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, tales como, por ejemplo, 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina, 1,4-dipropionil-2,5-dicetopiperazina, 1,4-dipropionil-3,6-dimetil-2,5-dicetopiperazina, los productos de acetilación o bien de benzoilación de propilendiúrea o bien 2,2-dimetil-propilendiúrea (2,4,6,8-tetraaza-biciclo-(3,3,1)-nonan-3,7-diona o bien su derivado 9,9-dimetílico), las sales sódicas del ácido p-(etoxicarboniloxi)-benzoico y ácido p-(propoxicarboniloxi)-benzenosulfónico.

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

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 por ejemplo a piro- y polifosfatos o a silicatos alcalinos. Si los agentes auxiliares de lavado contienen monopersulfatos y cloruros, entonces en solución acuosa se forma cloro activo.

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

En los preparados 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 preparados de féculas solubles y otros productos de féculas diferentes a los arriba mencionados, tales como, por ejemplo, féculas disociadas, féculas de aldehidos, etc. También se puede emplear la polivinilpirrolidona.

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

Los preparados de enzimas se comercian por los fabricantes en la mayoría de los casos como soluciones acuosas de las sustancias activas o como polvos, granulados o bien como productos pulverizables en frío. Como agente de mezcla



5 contienen frecuentemente sulfato sódico, cloruro sódico, al-
caliorto-, piro- ó polifosfatos, especialmente tripolifosfa-
to. 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.

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

15 Los agentes de lavado pueden contener como blan-
queadores ópticos para el algodón especialmente derivados del
ácido diaminoestilbendisulfónico o 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)-es-
tilben-2,2'-disulfónico o los compuestos de constitución si-
milar que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dieta
20 nolamino, un grupo metilamino o un grupo 2-metoxietilamino.
Como blanqueadores para fibras de poliamida entran en consi-
deración aquellas del tipo de las 1,3-diaril-2-pirazolinas,
por ejemplo, el compuesto 1-(p-sulfamoilfenil)-3-(p-clorofe-
nil)-2-pirazolina, así como los compuestos de constitución
25 análoga que en lugar del grupo sulfamoilo llevan, por ejem-
plo, el grupo metoxicarbonilo, 2-metoxietoxicarbonilo, el
grupo acetilamino o el grupo vinilsulfonilo. Blanqueadores
de poliamida utilizables son, además, las aminocumarinas sus
tituidas, por ejemplo, la 4-metil-7-dimetilamino- ó las 4-me
30 til-7-dietilaminocumarina. Como blanqueadores de poliamida



son asimismo adecuados los compuestos 1-(2-benzimidazolil)-2-
-(1-hidroxietil-2-benzimidazolil)-etileno y 1-etil-3-fenil-7-
dietilamino-carboestirilo. Como blanqueadores para fibras de
poliéster y poliamida son adecuados los compuestos 2,5-di-(2-
5 benzoxazolil)-tiofeno, 2-(2-benzoxazolil)-nafto[2,3-b]tiofe
no y 1,2-di-(5-metil-2-benzoxazolil)-etileno. Además se pue-
den emplear blanqueadores del tipo del 4,4'-diestirildifenilo
sustituido, por ejemplo, el compuesto 4,4'-bis-(4-cloro-3-sul-
foestiril)-difenilo. Asimismo se pueden emplear las mezclas
10 de los blanqueadores antes mencionados.

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

15 Así se pueden mezclar, por ejemplo, los silicatos
de aluminio pulverulentos en forma sencilla con los demás com-
ponentes de los agentes de lavado, pulverizándose los produc-
tos oleginosos o pastosos, tales como, por ejemplo, los no
iónicos, sobre el polvo. Otra posibilidad de obtención con-
20 siste en la incorporación de los silicatos de aluminio en los
demás componentes del agente presente en forma de pasta acuo-
sa que entonces, mediante procesos de cristalización o por
secado del agua bajo calor se transforma en un polvo. Des-
pués del secado en caliente, por ejemplo, sobre cilindros o
25 en torres de pulverización, se pueden incorporar entonces los
compuestos sensibles al calor y a la humedad, tales como los
componentes de blanqueo y activadores de éste, las enzimas,
las sustancias antimicrobiales, etc.

Según un procedimiento especialmente preferente se
30 obtienen preparados pulverulentos hasta granulados, de buena

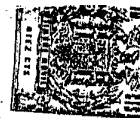


libre fluidez, si los silicatos de aluminio cristalinos, aún húmedos por su fabricación, con esquinas y aristas redondeadas, se mezclan con una parte de los demás componentes del preparado y esta mezcla se transforma, según un procedimiento conocido, en el producto de libre fluidez. Este procedimiento permite la elaboración de los silicatos de aluminio de partícula fina transformados, después de la precipitación, a la forma cristalina según rayos X con esquinas y aristas redondeadas aún en estado húmedo, directamente, es decir, sin ningún costoso aislamiento y secado, a preparados sólidos, preferentemente de libre fluidez. Una ventaja especial del procedimiento es que las partículas de silicato de aluminio mantienen esencialmente su grado de distribución, determinado por las condiciones de fabricación, mientras que por un secado intermedio se aglutinan a estructuras mayores.

Los silicatos de aluminio, a emplear en este procedimiento preferente, se pueden elaborar esencialmente en los siguientes estados de suministro:

- a) suspensión aun fluida del silicato de aluminio en la lejía madre, en la que se encuentra al final del procedimiento de su obtención, no conteniendo la lejía madre preferentemente ningún compuesto de aluminio disuelto;
- b) silicato de aluminio del que parcialmente se separó la lejía madre;
- c) la suspensión del silicato de aluminio, aún fluida, en agua, que se obtiene de la parcial o total extracción por lavado de la lejía madre;
- d) silicato de aluminio del que parcialmente se separó el agua de lavado.

Los estados de suministro designados con b) y c)



comprenden, ante todo, unas pastas viscosas, pero también productos que parecen ya pulverulentos, conteniendo aún agua adherida.

5 La lejía madre contiene por regla general aún álcalis cáusticos y/o silicatos alcalinos que, durante la ulterior elaboración de los silicatos de aluminio, se pueden transformar en componentes de los agentes de lavado o de limpieza a obtener, en caso dado, después de neutralizar con ácidos o sales ácidas.

10 Estas últimas pueden ser de naturaleza inorgánica, tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, bicarbonatos, ácido sulfúrico, nisulfatos, otros ácidos minerales, etc. Para esta finalidad pueden servir, sin embargo, también ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácidos grasos o agentes tensioactivos aniónicos en forma de ácidos. También se pueden emplear sustancias no ácidas, pero transformables por saponificación alcalina en agentes tensioactivos aniónicos, 15 tales como, por ejemplo, los productos de sulfonación de SO_3 de olefinas y los productos de sulfoxidación o bien sulfocloración de alcanos. Otros ácidos utilizables en este lugar son los formadores de complejos empleados en los preparados de la presente invención, o bien los agentes de precipitación para el calcio (= sustancias de armazón).

25 Una separación parcial o total de la lejía madre puede ser ventajoso si, o bien la lejía madre se quiere reciclar a la obtención de los silicatos de aluminio o bien se quieren obtener preparados de reacción neutra hasta ligeramente alcalina.

30 La transformación de los silicatos de aluminio húmedos en los preparados de libre fluidez es esencialmente po



sible según dos principios de procedimiento:

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

El primero de los procedimientos se puede realizar en la práctica mediante pulverización en caliente o secado de la mezcla acuosa sobre superficies calientes.

En el segundo de los procedimientos existen varias posibilidades para su realización. Si se parte de silicatos de aluminio acuosos, aún fluidos, entonces estos se pueden pulverizar sobre los componentes sólidos en movimiento, lo que se puede realizar en platillos móviles, tambores rotativos, mecanismos de paletas y en lechos fluidos. Si los silicatos de aluminio se presentan como masas húmedas, pero no de libre fluidez, parecidas a polvo, entonces es frecuentemente suficiente una mezcla con los componentes sólidos de los preparados a obtener para lograr un producto granulado.

Los agentes de lavado y de limpieza pueden contener, además de los agentes tensioactivos y/o de armazón, por ejemplo, aún los siguientes componentes: estabilizadores de la espuma no tensioactivos o inhibidores de la espuma, reblandecedores de textiles, agentes de blanqueo de efecto químico así como estabilizadores y/o activadores para estos, portadores de la suciedad, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, enzimas, aclaradores, colorantes y odorantes, etc. De estos, algunos, tales como por ejemplo,



los percompuestos, los compuestos de cloro activo y algunas enzimas, son inestables a la humedad y/o al calor, por lo que en la mayoría de los casos se mezclarán con el producto de libre fluidez ya secado y enfriado. También los compo-
5 nentes oleaginosos ó bien pastosos, tales como, por ejemplo, los tensioactivos no iónicos, las sustancias antimicrobiales etc. se agregarán frecuentemente ulteriormente al producto de libre fluidez ya terminado.

Ejemplos

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

En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcló la solución de aluminato diluida con agua desionizada,
15 bajo fuerte agitación, con la solución de silicato. Ambas soluciones tenían temperatura ambiente. Bajo reacción exotérmica se formó como producto de precipitación primario un silicato de aluminio sódico, amorfo bajo los rayos X. Después de agitar fuertemente durante 10 minutos se transfirió
20 la suspensión del producto precipitado a un depósito de cristalización donde se mantuvo durante algún tiempo a temperatura más elevada con el fin de cristalizar. Después de separar por succión la lejía de la pulpa de cristal y lavar ulteriormente con agua desionizada hasta que el agua de lavado
25 saliente tenía un pH de aproximadamente 10, se secó la torta de filtración. Siempre que se varió esta forma de obtención general esto se menciona expresamente en la parte especial. Así, por ejemplo, en algunos casos se empleó para ensayos de aplicación la suspensión homogenizada y no cristali-
30 zada del producto de precipitación, o bien la pulpa de cris-



tal. Los contenidos de agua se determinaron calentando los productos durante una hora a 800°C. Los silicatos de aluminio lavados hasta un pH de 10 y después secados se molturaron a continuación en un molino de bolas. La granulometría se de-
5 terminó con ayuda de una bascula de sedimentación.

Todas las indicaciones de porcentajes % son % en peso.

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

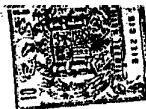
10 1 litro de una solución acuosa conteniendo 0,594 g de CaCl_2 (= 300 mg $\text{CaO}/1 = 30^\circ$ dH (dureza alemana)) y ajustada con NaOH diluido a un pH de 10 se mezcla con 1 g de silicato de aluminio (referido a AS). Después se agita la suspensión durante 15' a una temperatura de 22°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Después
15 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: $(30 - x) \cdot 10$.

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

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio R I

Precipitación: 7,63 kg de una solución de aluminato de la com-
posición 13,2 % de Na_2O ; 8,0 % de
 Al_2O_3 ; 78,8 % de H_2O ;

30 2,37 kg de una solución de silicato sódico de



la composición 8,0 % de Na_2O ; 26,9 % de SiO_2 , 65,1 % de H_2O ;

5 Proporción del preparado en moles: 3,24 de Na_2C ; 1,0 de Al_2O_3 ; 1,78 de SiO_2 ; 70,3 de H_2O ;

Cristalización: 6 horas a 90°C ;

Secado: 24 horas a 100°C ;

Composición del producto secado: 0,99 de Na_2O .1,00 Al_2O_3 .1,83 SiO_2 .4,0 H_2O (= 20,9 % de H_2O);

10 Forma de cristal: cúbico con esquinas y aristas fuertemente redondeadas;

Diámetro medio de partícula (para el margen 0-30 μ) : 5,4 μ

Máximo de la curva de distribución del tamaño de partículas: se encuentra por debajo de 3 μ

15 Capacidad ligadora de calcio: 172 mg de CaO/g de AS.

La distribución de los tamaños de partícula se efectuó por análisis de sedimentación en agua, a 25°C , con 1 g de sustancia por litro de agua; el pH de la suspensión = 10,1; nivel de la suspensión = 20 cm. El silicato de aluminio R I

20 se caracteriza, además, por la fotografía microscópica electrónica en retícula mostrada en el dibujo (Fig. 1).

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio R II

Precipitación: 12,15 kg de una solución de aluminato de la

25 composición 14,5 % de Na_2O ; 5,4 % de Al_2O_3 , 80,1 % de H_2O ;

2,87 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0 % de Na_2O ; 26,9 % de SiO_2 ; 65,1 % de H_2O ;

30 Proporción del preparado, en moles: 5,0 de Na_2O ; 1,0 de Al_2O_3 ; 2,0 de SiO_2 ; 100 de H_2O ;



Cristalización: 1 hora a 90°C

Secado: Pulverización en caliente de una suspensión del producto lavado (pH 10) a 295°C; contenido en sólidos de la suspensión: 46 %

5 Composición del producto secado: 0,96 de Na₂O.1 Al₂O₃.1,96 SiO₂.4 H₂O;

Forma de cristales: Cúbicos con esquinas y aristas muy redondeadas; contenido en agua 20,5 %;

10 Diámetro medio de las partículas: (para el margen 0 - 30 μ) : 5,4 μ;

Máximo de la curva de distribución del tamaño de partículas: se encuentra por debajo de 3 μ;

Capacidad ligadora de calcio: 172 mg de CaO/g de AS.

Caracterización de R II por fotografía microscópica electrónica de retícula (Fig. 2).

15 Como comparación se muestra como Fig. 3 una fotografía de un silicato de aluminio sódico cristalino que se compone de cristalitos cúbicos con destacadas esquinas y aristas.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio potásico R IIa

20 Primeramente se preparó el silicato de aluminio sódico R II. Después de separar por succión la lejía madre y lavar la masa de cristales con agua desmineralizada hasta un pH de 10 se suspendió el residuo de filtración en 6,1 litros de una solución al 25 % de KCl. La suspensión se calentó 25 brevemente a 80 - 90°C; después se enfrió y de nuevo se filtró y se lavó.

Secado: 24 horas a 100°C

30 Composición del producto secado: 0,35 Na₂O . 0,66 K₂O . 1,0 Al₂O₃ . 1,96 SiO₂ . 4,3 H₂O (contenido en agua 20,3 %)



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

Los silicatos de aluminio descritos a continuación concuerdan con respecto a las condiciones de precipitación y de cristalización y la composición analítica del producto final, ampliamente con los productos secados arriba explicados. Por esta razón se diferencian estos silicatos de aluminio por una "f" (= húmedo) detrás de la combinación del número-cifra que los caracteriza de los productos secados. Estos silicatos de aluminio se emplean, bien directamente con la lejía madre directamente para la obtención de los agentes de lavado, o bien de limpieza o la lejía madre se separó por decantación, o se separó por filtración (filtro de vacío o centrífuga de líquidos) y el polvo de silicato de aluminio aún húmedo, en caso dado lavado con agua desionizada, se elaboró.

Condiciones de obtención para la suspensión de silicato de aluminio R I f1:

Precipitación: 7,63 kg de una solución de aluminato de la composición 13,2 % de Na₂O; 8,0 % de Al₂O₃; 78,8 % de H₂O;

2,37 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0 % de Na₂O; 26,9 % de SiO₂; 65,1 % de H₂O;

Exceso en Na₂O: 0,7 kg = 7 %

Contenido en AS: 1,6 kg = 16 %

Capacidad ligadora de calcio: 172 mg de CaO/g de AS.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio R I f2:

Precipitación: como bajo R I f1;

Elaboración ulterior: después de la cristalización, separación por succión de la lejía madre, lavado ulterior con 10 litros de agua;



Contenido en AS: 1,5 kg = 55 %.

Capacidad ligadora de calcio: 172 mg de CaO/g de AS.

Sigue ahora la descripción de los agentes de lavado y de limpieza con un contenido en silicatos de aluminio con esquinas y aristas redondeadas, así como su obtención, empleando los polvos de silicato de aluminio secados, arriba descritos, o bien de las suspensiones de silicato de aluminio obtenidas como arriba descrito, o bien de los polvos de silicato de aluminio húmedos. Los componentes salinos de los agentes de lavado, o bien de limpieza, mencionados en los ejemplos - agentes tensioactivos, otras sales orgánicas así como sales inorgánicas - se presentan como sales sódicas siempre que no se indique expresamente otra cosa. Las denominaciones y abreviaciones en los ejemplos tienen los siguientes significados:

"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, esencialmente 11 - 13 átomos de carbono en la cadena alquilo;

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

"OA+xEO" ó bien "TA+xEO": los productos de adición de óxido etilénico (EO) con alcohol olefílico industrial (OA), ó bien con alcohol graso de sebo (TA) (índice de iodo = 0,5) caracterizando las inyecciones numerales para x la cantidad molar de óxido etilénico adicionado a 1 mol de alcohol;

"Nonionico": El producto de adición de óxido etilénico a un



polipropilenglicol del peso molecular 1900, obtenible bajo el nombre comercial "Pluronic L 61", ascendiendo la proporción del polipropilenglicoléter a un 90 % en peso y la proporción del polietilenglicoléter a un 10 % en peso;

5

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

10

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

"EDTA": la sal del ácido etilendiamintetraacético;

"HEDP": la sal del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico;

"DMDP": la sal del ácido dimetilaminometano-difosfónico;

"CMC": la sal de la celulosa carboximetilica;

15

"Silicato líquido": una solución acuosa al 34,5 % de silicato sódico de la composición $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$;

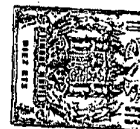
"DCIC": la sal sódica del ácido diclorocianúrico.

20

Los efectos de lavado logrados según la presente invención con los silicatos de aluminio se demuestran mediante ensayos de lavado con tejidos de ensayo de algodón, no aprestado, o bien aprestado, para su fácil cuidado (= antiarrugas), o bien en tejidos mixtos de poliéster y algodón aprestado, con un ensuciamiento de ensayo de hollín, óxido de hierro, caolina y grasa de la piel (Tejido de ensayo preparado por el Wäschereiforschungsinstitut Krefeld). Los ensayos se realizaron con agua de la red de 16° de dureza alemana parte en el Launderometer, parte en una máquina de lavar de tambor de 4 kg de capacidad usual en el mercado (25 litros de flota de lavado). En el launderometer se alimentaron en cada recipiente 2 trapos de ensayo, cada uno de 2,1 g y 2 trapos no ensu-

25

30



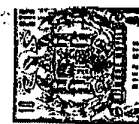
ciados del mismo material, asimismo de 2,1 g de peso. La máquina de lavar de tambor se cargó con 6 trapos de ensayo, cada uno de 20 x 20 cm de tamaño y 3,8 kg de tejido no ensuciado de la misma clase. Las concentraciones de silicato de aluminio de las flotas de tratamiento se refieren a la cantidad de sustancia activa (determinado por deshidratación a 800°C); esto vale también para el empleo de suspensiones o bien polvos aún húmedos de los silicatos de aluminio.

Los tiempos de lavado indicados en los distintos ensayos se refieren a la duración del tratamiento a la temperatura mencionada, incluyendo el tiempo de calentamiento. Para enjuagar se empleó agua de la red fría. Al lavado en el Launderometer siguieron cuatro enjuagados con agua de la red de, cada vez, 30 segundos de duración; en los ensayos efectuados con una máquina de lavado usual en el mercado estaba determinado el desarrollo de los procesos de lavado y de enjuague por el automatismo del programa de lavado previsto para el material textil lavado en cada caso. Después de secar y planchar los textiles se midió el valor de remisión en un fotómetro de luz eléctrica "Elrepho" de la firma Zeiss bajo el filtro 6 (máximo de permeabilidad en 461 nm). Los tejidos de ensayo empleados en los ensayos tenían, en estado de suministro, un valor de remisión de aproximadamente 43.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra el efecto de lavado de los silicatos de aluminio a emplear según la presente invención bajo ausencia de ulteriores sustancias activas de lavado.

Condiciones de ensayo: Lavado en el Launderometer, 30 minutos a 90°C, algodón sin aprestar como tejido de ensayo;



10 g/l de sustancia activa ligadora de calcio

Proporción de flota 1 : 12.

Como sustancia ligadora de calcio se emplearon los silicatos de aluminio empleados según la presente invención y, como comparación, trifosfato sódico. Se lavó también con agua sin ningún ulterior aditivo.

5

Sustancia activa	Remisión
Ninguna (valor del agua)	42,4
$Na_5P_3O_{10}$	76,8
Silicato de aluminio R I	76,0
Silicato de aluminio R II	74,0

10

Los resultados del ensayo demuestran que la capacidad de lavado primaria de los silicatos de aluminio con esquinas y aristas redondeadas corresponde practicamente al del trifosfato.

15

Ejemplo 2

Este ejemplo indica la composición de un preparado que se obtuvo por mezcla de un silicato de aluminio seco con perborato sódico y un formador de complejos hidrosoluble o bien un agente de precipitación para calcio con un agente de lavado obtenido por pulverización en caliente.

20

45 partes en peso de silicato de aluminio R I

22 partes en peso de perborato sódico

4,2 partes en peso de formador de complejo o bien agente de precipitación para calcio

25

28,8 partes en peso de polvo de agente de lavado en polvo de la composición:

19,8 % de ABS

7,0 % de Ta + 14 EO

30

9,8 % de jabón



- 12,0 % de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$
- 5,8 % de silicato de magnesio
- 4,3 % de CMC
- 32,0 % de sulfato sódico
- resto: agua.

5

Se emplearon los siguientes formadores de complejos o bien agentes de precipitación: ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido O-carboximetil-tartrónico, ácido O-carboximetil-metiltartrónico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, alanina, ácido glutamínico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamin-getracético, ácido N,N-dimetilamino-metandifosfónico, ácido poliacrílico, ácido polihidroxi-policarboxílico (obtenido por copolimerización de acroleina y ácido acrílico en presencia de H_2O_2 y tratamiento del polímero según Canizzaro). Aquí se apreció una destacada mejora del resultado del lavado, en comparación con un preparado que en lugar de una de estas sustancias contenía solo otros 4,2 % de sulfato sódico.

10

15

Ejemplo 3

Para su empleo en lavanderías industriales son adecuados agentes de lavado de las siguientes recetas 3a y 3b:

20

Componentes	Contenido en % en el agente de lavado	
	3a	3b
ABS	1,4	1,4
OA + 10 AO	7,6	7,6
Na_2CO_3	18,3	18,3
Na_2SiO_3	5,4	5,4
Silicato de aluminio R II	18,3	33,4
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	16,7	5,8

25

30



Componentes	Contenido en % en el agente de lavado	
	3a	3b
CMC	0,8	0,8
Blanqueador, Na ₂ SO ₄	10,0	10,0
H ₂ O	21,5	17,3

5

10

15

El Na₂P₃O₁₀ se puede sustituir en el agente de lavado 3a por un formador de complejo orgánico, libre de fósforo, para calcio, en el agente de lavado 3b por HEDP ó DMDP u otro fosfonato ligador de calcio en forma compleja, por un formador de complejo para calcio libre de fósforo, ó por un agente de precipitación de calcio no formador de complejo (por ejemplo, ácido oxálico, ácido adípico ó ácido se bácico, en forma de sales hidrosolubles).

Ejemplo 4

20

25

Un agente de lavado destinado especialmente para el lavado de ropa profesional, muy sucia, tiene la siguiente composición:

- 18,0 % de OA + 10 AO
- 60,0 % de Na₂CO₃
- 12,0 % de Silicato de aluminio R II
- 5,5 % de Acido O-carboximetil-tartrónico (sal sódica)
- 1,3 % de CMC
- 0,3 % de Blanqueador
- 2,9 % de H₂O.

Siguen algunas recetas de algunos otros agentes de lavado de textiles que contienen silicato de aluminio.

Componentes del agente de lavado	% en peso de componente en el agente de lavado según el ejemplo			
	5	6	7	8
HPK-sulfonato	1,0	2,6	-	1,6
ABS	4,5	4,7	7,1	-
TA + 14 AO	2,3	1,9	-	6,4
OA + 10 AO	-	-	-	4,1
Jabón	2,0	1,6	3,2	-
Silicato de aluminio RI	45,0	47,3	48,1	49,3
Na ₅ P ₃ O ₁₀	5,0	6,3	8,0	7,2
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
Na ₂ O . 3,3 SiO ₂	6,5	3,7	2,6	3,4
Perborato	25,1	26,3	22,3	22,1
Silicato de magnesio	1,5	2,0	1,2	1,2
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
Resto (sulfato sódico y agua)				

Ejemplo 9

En una máquina de lavar vajilla de hogar, usual en el mercado, se enjuagaron bandejas de vidrio, platos de porcelana y tazas que estaban ensuciadas con restos secados o bien quemados de carne picada, leche y puding de fécula, o bien con papillas de féculas, o bien de copos de avena secas, o bien con lápiz graso, o bien restos de té seco, empleando los siguientes preparados: La dureza del agua de la red empleada se había rebajado por un intercambiador de bases incorporado en la máquina a 3° de dureza alemana (= 30 ppm CaO); la concentración del agente de lavado ascendió a 3 g/l.



	Componente	% en peso de componente en el preparado		
		comparativo	9a	9b
5	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	44,0	20,0	0,0
	Silicato de aluminio R I	0,0	24,0	44,0
	Na_2SiO_3	40,0	40,0	40,0
	Na_2SO_4	10,0	3,0	0,0
	DCIC	2,0	2,0	2,0
10	No iónico	1,0	1,0	1,0
	Agua	3,0	10,0	13,0

15 Se demostró que la mayoría de los ensuciamientos se podían eliminar con los agentes 9a y 9b pobres o libres de fósforo según la presente invención como mínimo igual de bien que con el producto comparativo que contiene fósforo según el actual estado de la técnica. En los ensuciamientos tenaces, en parte ligeramente quemados, demostraron ser los limpiadores de la presente invención hasta superiores al pro-
20 ducto comparativo. Al emplear agua de la red sin desendurecer (por ejemplo 16° dureza alemana = 160 ppm CaO) se recomienda elevar la concentración del agente de limpieza a 5 g/l.

25 Ejemplo 10

En 25 kg de la suspensión de silicato de aluminio R I f1 se introdujeron y agitaron consecutivamente 0,7 kg de ácido ABS, 0,35 kg de OA + EO, 0,7 kg de trifosfato sódico, 0,5 kg de silicato $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$, 0,1 kg de CNC y después se transformó el exceso de álcali por reacción con CO_2 gaseoso en Na_2CO_3 . El preparado de agente de lavado resultante su-
30



ministró después de pulverizar en caliente un polvo de esfe-
ras huecas de libre fluidez de la composición:

7,5 % de ABS

3,5 % de OA + 10 AO

5 7,0 % de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

5,0 % de Silicato

1,0 % de CMC

40,0 % de Silicato de aluminio R I (referido a AS)

25,5 % de Na_2CO_3

10 Resto Agua

El preparado obtenido por pulverización en calien-
te se puede transformar por adición de perborato en cantida-
des de un 15 - 35 % en un agente de lavado blanqueador.

Ejemplo 11

15 Para la obtención de un agente de lavado de la com-
posición

3,5 % de Jabón

7,0 % de TA + 10 AO

3,0 % de TA + 5 AO

20 15,0 % de Silicato de aluminio R I (referido a AS)

20,0 % de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

28,0 % de Perborato

3,0 % de Silicato

1,8 % de CMC

25 0,5 % de EDTA

2,5 % de MgSiO_3

5,0 % de Na_2CO_3

11,7 % de Agua

30 se granula una mezcla de los componentes secos con excepción
del jabón y del perborato en un mezclador de la firma Lödige,



Paderborn, Alemania. Este mezclador se componía de un cilindro horizontal con envolvente refrigerador. El contenido del cilindro se mezcló mediante brazos rotantes provistos de palas en forma de rejas de arado. Después de llenar con los componentes secos de la receta se mezcló con una mezcla del silicato de aluminio R I f2 húmedo, el jabón y los dos no-iónicos con lo que ya se formaron gránulos. El granulado aún algo húmedo extraído del mezclador se ventiló para evacuar el calor de hidratación, con lo que se evaporó una parte del agua y como producto final se obtuvo un granulado de libre fluidez. Con el perborato se mezcló después de enfriar el granulado.

Si se quiere eliminar mas aún, o totalmente, el tri fosfato, se sustituye éste convenientemente por una mezcla de un 65 % de Na_2CO_3 y 35 % de citrato ó 35 % de tartrato O-carboximetílico.

Ejemplo 12

Para la obtención de un limpiador para máquinas de lavado de vajillas del hogar de la composición

35,0 % de Silicato de aluminio R I (referido a AS)

35,0 % de Na_2SiO_3

1,0 % de DCIC

10,0 % de No iónico

5,0 % de Silicato

14,0 % de Agua

se trabaja en el mezclador como en el ejemplo 11. Se introdujeron el silicato de aluminio R I f1 aproximadamente la mitad del Na_2SiO_3 pulverulento y el no-iónico. Sobre esta mezcla pulverulenta se pulverizó el silicato y se agregó el restante Na_2SiO_3 así como el DCOC. A través del granulado.



obtenido se condujo en el mezclador una corriente de aire con lo que se evaporó una parte del agua introducida.

5 Como muestran los ejemplos 10 - 12 se puede elaborar el silicato de aluminio directamente a agentes de lavado y de limpieza de libre fluidez sin que sea necesario aislarle de la lejía madre o bien, en caso de que la lejía madre ya está total o parcialmente separada, sin necesidad de ser secado. De esta manera no se influencia desventajosamente la eficacia de los silicatos de aluminio en los agentes de lavado y de limpieza obtenibles según la presente invención.

10 - N O T A -

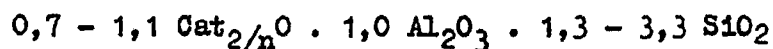
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Austria, con fecha 3 de mayo de 1.974, bajo el número A 3662/74, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIEZA DE MATERIALES SÓLIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

20 25 1^a.- Procedimiento para el lavado y limpieza de materiales sólidos, especialmente de textiles, con una flota acuosa en la que están suspendidos, en forma finamente distribuida, silicatos de aluminio insolubles en agua, capacitados para ligar los formadores de dureza del agua y teniendo una capacidad ligadora del calcio de 100 - 200 mg de CaO/g de



sustancia activa libre de agua, en caso dado conteniendo agua ligada, cristalinos, obtenidos por vía sintética, de la composición

5



donde Cat significa un catión intercambiable por el ión de calcio, con la valencia n, preferentemente un catión de álcali y especialmente el catión sodio, caracterizado porque estos cristalitas de silicato de aluminio muestran esquinas y aristas redondeadas.

10

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los cristalitas de silicato de aluminio con esquinas y aristas redondeadas presentan como mínimo en un 80 % partículas del tamaño de $8 - 0,01 \mu$, especialmente de $6 - 0,01 \mu$ y prácticamente no presentan partículas mayores a 30μ .

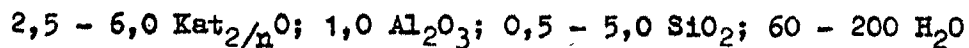
15

3ª.- Procedimiento según las reivindicación 1 y 2, caracterizado porque los silicatos de aluminio se presentan como silicatos sódicos de aluminio.

20

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque los silicatos de aluminio con esquinas y aristas redondeadas, suspendidos, representan productos de reacción cristalinos tal y como se obtienen de un preparado cuya composición molar se encuentra preferentemente en la zona de

25



donde $\text{Cat}_{2/n}$ tiene el significado indicado en la reivindicación 1 y especialmente significa el ión sodio, por cristalización del producto de precipitación.

30
Rg



5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de aplicación de los silicatos de aluminio se encuentra en la zona de 0,2 - 10 g de AS/1, especialmente de 1 - 6 g de AS/1.

5 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5 caracterizado porque las flotas de tratamiento contienen sustancias que complejan y/o son capaces de precipitar calcio.

10 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6 caracterizado porque las sustancias complejadoras y/o precipitadoras del calcio están disueltas en las flotas de tratamiento.

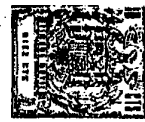
15 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque como formadores de complejo o bien agentes de precipitación para el calcio se emplean compuestos del tipo de los fosfatos condensados, así como del tipo de los siguientes ácidos orgánicos o bien de sus sales: ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, carboxialquiléter, ácidos carboxílicos polímeros polianiónicos y ácidos fosfónicos.

20 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 6-8, caracterizado porque los formadores de complejos o bien los agentes de precipitación para el calcio se emplean en concentraciones de 0,05 - 2 g/l.

25 10^a.- Procedimiento para el lavado de textiles según las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque la flota de tratamiento contiene como mínimo una sustancia adicional de efecto lavador, blanqueador o limpiador.

11^a.- Procedimiento para el lavado de textiles según la reivindicación 10, caracterizado porque la flota contiene agentes tensioactivos en cantidades hasta 2,5 g/l.

30
[Handwritten signature]



12^a.- Procedimiento para el lavado de textiles según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque la flota contiene sustancias de armazón inorgánicas u orgánicas en cantidades hasta 6 g/l.

5 13^a.- Procedimiento para el lavado de textiles según las reivindicaciones 10 - 12, caracterizado porque la flota contiene percompuestos en cantidades hasta 0,4 g/l de oxígeno activo, así como en caso dado estabilizadores y/o activadores para los percompuestos.

10 14^a.- Procedimiento para el lavado de textiles según las reivindicaciones 10 - 12, caracterizado porque la flota contiene compuestos de cloro activo en cantidades que son equivalentes a 0,4 g/l de oxígeno activo.

15 15^a.- Procedimiento para el lavado a máquina de vajilla según las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque la concentración de aplicación de los silicatos de aluminio se encuentra en la zona entre 0,5 - 3 g de AS/l.

20 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la flota de tratamiento tiene un pH en la zona entre 8 y 13.

25 17^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 16, caracterizado por la presencia de compuestos de fósforo inorgánicos y/o orgánicos en tales cantidades de manera que el contenido en fósforo de la flota de tratamiento no sobrepase 0,6 g/l, preferentemente 0,3 g/l.

18^a.- Procedimiento para la obtención de agentes de lavado, de blanqueo y de limpieza, caracterizado porque los silicatos de aluminio pulverulentos según las reivindicaciones 1 - 4 se mezclan con los demás componentes.

19^a.- Procedimiento para la obtención de agentes se

30
pe



5 gún la reivindicación 18, caracterizado porque los silicatos de aluminio según las reivindicaciones 1 - 4 se incorporan en una mezcla acuosa de los componentes estables al agua y al calor del agente, estos se secan en forma en si conocida y en caso dado el producto secado se mezcla con los componentes del agente inestables al calor o bien a la humedad.

10 20^a.- Procedimiento para la obtención de los agentes según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado porque los silicatos de aluminio aún húmedos de su fabricación según las reivindicaciones 1 - 4 se mezclan como mínimo con una parte de los demás componentes del preparado y esta mezcla se transforma, según uno de los procedimientos en si conocidos, en un producto de libre fluidez.

15 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque los silicatos de aluminio según las reivindicaciones 1 - 4 se elaboran después de retirar la lejía madre.

20 22^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque los silicatos de aluminio según las reivindicaciones 1 - 4 se elaboran junto con la lejía madre a un producto de libre fluidez.

25 23^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 21 y 22, caracterizado porque los productos salinos de tales medios se producen por reacción del álcali en exceso existente en el producto de reacción con los ácidos correspondientes.

30 24^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque los silicatos de aluminio húmedos según las reivindicaciones 1 - 4 se transforman por mezcla con sustancias que son capaces de ligar el agua, como agua de hidrato y/o de cristal, en un producto de libre fluidez.

Rey



25^a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque una mezcla presente en forma de pasta acusa de los silicatos de aluminio según las reivindicaciones 1 - 4 mezclados como mínimo con una parte de los demás componentes del agente se transforman en un producto de libre fluidez.

26^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 20 - 25, caracterizado porque los productos de libre fluidez obtenidos se mezclan con ulteriores componentes especialmente inestables a la humedad y/o al calor.

27^a.- Procedimiento para el lavado y limpieza de materiales sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 53 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 21 OCT. 1975

HENKEL & CIE GMBH

GOMEZ ACEBO Y ROBEI
p. a. Firmados L. Gavia Fernández



Fig. 1

ESCALA
VARIABLE

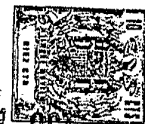


Fig. 2

21 OCT. 1975

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmados L. Gótz Fersóades



21 OCT. 1975

ESCALA VARIABLE



Fig. 3

Madrid 21 OCT. 1975

L. GONZÁLEZ ACEBO Y MODELL
Firmador L. Goeta Faruá

**POOR
QUALITY**