

441480

3.^a COPIA

PATENTE DE INVENCION

ES 4766.

B08//F16K; C01B 35/22

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA EL LAVADO Y LIMPIEZA
A MAQUINA DE MATERIALES SOLIDOS.

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

Ya se conocen procedimientos de lavado en los cua-
les la lejía de lavado se pone en circulación continua duran-
te el proceso de lavado y se conduce a través de uno o va-
rios recipientes, donde la suciedad arrastrada se puede sedi-
mentar del líquido de lavado antes de que vuelva a ser retor-

nada al proceso de lavado. Ya se ha propuesto también el disponer de tamices o filtros en el circuito del líquido para retener los ensuciamientos bastos o los objetos que, en caso da
do, pudieran perjudicar la mecánica. Como, sin embargo, la
5 cantidad principal de la suciedad generalmente se disuelve en la lejía de lavado o bien se presenta dispersada en repartición finísima, resulta de esta manera insuficiente una purificación o regeneración de la flota de lavado y no se puede
lograr un ahorro en determinados componentes de lavado y de
10 limpieza, por ejemplo, fosfatos polímeros, sin influenciar simultáneamente el resultado de la limpieza.

En las lavanderías industriales es frecuentemente usual preparar la lejía de lavado con agua desendurecida y para lo cual el agua de uso se trata previamente con un inter
15 cambiador de iones. El agua blanda, sin embargo, tampoco en presencia de sustancias activas de lavado, tiene suficiente fuerza de lavado, máxime cuando la suciedad adherida sobre la ropa a lavar, por regla general, tiene considerables cantidades de formadores de durezas, que, bajo ausencia de sustancias
20 ligadoras de sales calcáreas, no se disuelven suficientemente presentándose, por lo tanto, una incrustación en la ropa progresiva.

Además, se ha propuesto repetidas veces el efectuar el proceso de lavado en presencia de intercambiadores de iones a base de polímeros orgánicos. Los intercambiadores se
25 han de agregar a la lejía de lavado bien en forma de estructuras textiles o como resinas intercambiadoras granuladas o pulverulentas. Los intercambiadores de iones en forma de textiles tienen, sin embargo, una capacidad intercambiadora comparativamente reducida, por lo que se han de emplear cantida-

des relativamente grandes de los mismos. El espacio exigido por el intercambiador de iones va, sin embargo, con cargo a la ropa a lavar. Las resinas intercambiadoras granuladas hasta pulverulentas pueden, siempre que no se tomen medidas especiales, engancharse en el tejido, del cual solamente se pueden retirar con dificultad. Si se intenta, como asimismo se ha propuesto, encerrar las resinas intercambiadoras en un saquito de gasa para evitar su precipitación sobre las fibras textiles, retrocede en forma significativa el efecto limpiador.

Se ha descubierto ahora un procedimiento así como una disposición para la realización del procedimiento, que evita estas desventajas y conduce a un resultado de limpieza superior al promedio también cuando los fosfatos no estén presentes o sólo en cantidad reducida.

El objeto de la invención es un procedimiento para el lavado y la limpieza a máquina de materiales sólidos empleando soluciones de lavado y de limpieza pobres o libres de fosfato en presencia de intercambiadores de cationes insolubles en agua, que son capaces de ligar los formadores de dureza del agua y de las impurezas, caracterizado porque el intercambiador de cationes tiene una capacidad ligadora de calcio de, como mínimo, 50 mg CaO/g y se compone de un compuesto que, en caso dado, contiene agua ligada de fórmula



donde Cat significa un catión intercambiable por calcio de la valencia n, x es un número entre 0,7 y 1,5, Me significa boro o aluminio e y significa un número entre 0,8 y 6, y porque el líquido de lavado se conduce en forma continua o intermitente

mente a través de un dispositivo de absorción, que es adecuado para separar el intercambiador de cationes del líquido de lavado.

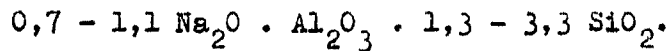
5 Se emplean con preferencia los compuestos con Me = Al e y = 1,3 a 3,3. Su capacidad ligadora de calcio asciende preferentemente a 100-200 mg CaO/g. Estos se denominan a continuación brevemente como "silicatos de aluminio".

10 Como catión entra preferentemente en consideración el sodio, además hidrógeno, litio, potasio, amonio o magnesio así como los cationes de las bases orgánicas hidrosolubles, por ejemplo, aquéllas de aminas primarias, secundarias o terciarias, o bien alquilolaminas con máximo 2 átomos de carbono por resto alquilo o bien, como máximo, 3 átomos de carbono por resto alquilol.

15 Los silicatos de aluminio arriba definidos se pueden obtener en forma sencilla por vía sintética, por ejemplo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar entre sí las soluciones acuosas de los productos de
20 partida o un componente presente en estado sólido ser reaccionado con el otro componente presente como solución acuosa. También mediante mezcla de ambos componentes presentes en estado sólido se obtienen, bajo ausencia de agua, los silicatos de aluminio deseados. También de $Al(OH)_3$, Al_2O_3 o SiO_2 se pueden
25 obtener silicatos de aluminio mediante reacción con soluciones de silicato alcalino o bien aluminato. Silicatos de aluminio especialmente eficaces se forman al mantener determinadas condiciones de precipitación, tal y como se describen con más detalle en la solicitud de patente alemana P 24 12 837.

30 Los silicatos de aluminio obtenidos por precipita-

5 ción o transformados según otros procedimientos en estado fi-
namente repartido en suspensión acuosa, se pueden transformar
por calentamiento a temperaturas de 50-200°C del estado amor-
fo al estado envejecido o bien al estado cristalino. Los sil-
catos de aluminio cristalinos se emplean con preferencia para
los fines de la presente invención. Ante todo, son adecuados
los compuestos de la composición:



10 El silicato de aluminio amorfo o cristalino, presen-
te en suspensión acuosa, se puede separar por filtración de
la restante solución acuosa y secar a temperaturas de, por
ejemplo, 50-400°C, preferentemente de 80-200°C. Según las con-
diciones de secado contiene el producto más o menos agua li-
gada.

15 Los silicatos de aluminio así obtenidos, que contie-
nen cantidades alternas de agua ligada, se obtienen después
de la molturación de la torta de filtrado secada como polvos
finos, cuyo tamaño de partícula primario asciende como máximo
a 0,1 mm, en la mayoría de los casos es, sin embargo, conside-
20 rablemente más pequeña y llega hasta la fineza del polvo,
por ejemplo, hasta 0,1 μ . Aquí, se ha de tener en considera-
ción que las partículas primarias pueden estar aglomeradas a
estructuras mayores. Si se desean silicatos de aluminio fina-
mente particulados, por ejemplo, aquéllos que se componen, co-
25 mo mínimo, en un 80 % en peso de partículas de la granulome-
tría 30 a 0,1 μ , se puede, mediante aplicación de fuertes so-
licitudes de cizallamiento al reunir la solución de aluminato
y de silicato o bien durante el proceso de precipitación, evi-
tar el desarrollo de partículas más bastas. Los silicatos de

aluminio en esta magnitud no tienden a engancharse en el tejido textil y, por lo tanto, se pueden poner directamente en contacto con el material a lavar o bien con los objetos a limpiar. Sin embargo, también se pueden emplear silicatos de aluminio aglomerados en forma basta o conformados a pellets, pero en este caso se ha de cuidar de que sólo el líquido de lavado o bien de limpieza conducido en circuito se ponga en contacto con el silicato de aluminio, lo que se puede lograr mediante disposición o bien desarrollo adecuado del dispositivo de absorción.

Si se procede de manera que el silicato de aluminio como componente del agente de lavado o simultáneamente con éste sea agregado a la lejía de lavado y, por lo tanto, se ponga en contacto directo con el sustrato (llamado a continuación "procedimiento de contacto"), entonces se encuentra la granulometría convenientemente entre 5 y 40 μ , preferentemente entre 10 y 30 μ . Si en esta forma de ejecución la granulometría es considerablemente inferior a 5 μ , el silicato de aluminio se filtra sólo con dificultad y existe el peligro de que los poros del filtro se taponen parcialmente. Un material con una granulometría esencialmente superior a 40 μ se puede, desde luego, filtrar bien, pero se dificulta la extracción por lavado total de las partículas bastas del material textil.

Con preferencia se emplea un modo de trabajo en el que el silicato de aluminio no se pone directamente en contacto con el sustrato, sino sólo con la lejía de lavado (a continuación llamado "procedimiento de flujo") y en el que la granulometría, en interés de una buena filtración, se encuentra convenientemente por encima de 20 μ , especialmente por encima de 30 μ . Hacia arriba está la granulometría limitada solamen-

te por la permeabilidad del material, es decir, con gránulos compactos será más reducida que con partículas porosas con mayor superficie eficaz. Con permeabilidad suficiente se pueden presentar los silicatos de aluminio, por lo tanto, también en forma troceada. Finalmente, con suficiente permeabilidad, el material se puede conformar, a su vez, a un cartucho de filtración o a una placa de filtro, de manera que se puede suprimir el empleo de un filtro independiente. Tales silicatos de aluminio troceados o bien conformados, porosos o bien de buena permeabilidad, se obtienen por unión de los cristallitos con un aglutinante inorgánico, conformación y endurecimiento o bien sinterización.

Otra posibilidad para mejorar la filtrabilidad de los silicatos de aluminio, siempre que se desee, consiste en el empleo de medios auxiliares de filtración, tales como tierra de infusorios, tierra de diatomeas, piedra pomez molturada, celulosa o espuma de resina sintética finamente molturada. El silicato de aluminio se puede precipitar o bien absorber durante la obtención o bien a continuación en tales materiales porosos mejoradores de la filtración y, de esta manera, aumentar la granulometría.

Un taponado del filtro, al emplear silicatos de aluminio finamente particulados, se puede evitar también y, al mismo tiempo, acelerar el proceso de lavado o bien mejorar el proceso de limpieza y aprovechar mejor la capacidad intercambiadora existente si el silicato de aluminio, dentro del dispositivo de absorción, se mantiene en movimiento continuo, por ejemplo, accionando intermitentemente el rebombado de la solución de limpieza o invirtiendo repetidas veces la dirección de flujo durante el proceso de lavado. Con preferencia

se emplea un así llamado "filtro de lecho arremolinado", en el que, mediante un desarrollo correspondiente del filtro, del depósito del filtro o bien de las tuberías, se fomenta la turbulencia del contenido del filtro. Si se trabaja con dirección de flujo alternante en el líquido de lavado se recomienda mantener hacia finales del proceso de lavado una dirección de flujo determinada para expulsar el silicato de aluminio junto con la suciedad suspendida de esta manera lo más ampliamente posible fuera del material textil y recoger en el dispositivo de absorción.

La cantidad de silicato de aluminio necesaria para lograr un buen efecto de lavado o bien de limpieza depende, por una parte, de su capacidad ligadora de calcio, por otra parte, de la cantidad y del grado de ensuciamiento de los materiales a tratar y de la dureza y de la cantidad del agua empleada. La cantidad del silicato de aluminio deberá estar dimensionada, de manera que la dureza residual del agua no sea superior a 5° dureza alemana (correspondiente a 50 mg de CaO/l), preferentemente 0,5 a 2° dureza alemana (5 a 20 mg de CaO/l). Para lograr un efecto de lavado o bien de limpieza óptimo se recomienda, especialmente con sustratos muy ensuciados, emplear un determinado exceso de silicatos de aluminio para ligar también total o parcialmente los formadores de dureza contenidos en las impurezas soltadas. Por lo tanto, las cantidades a emplear por proceso de limpieza pueden encontrarse en la zona de, preferentemente, 0,2-10 g de silicato de aluminio, especialmente 1-6 g de silicato de aluminio por litro de lejía de limpieza.

Además, se ha descubierto que las suciedades se pueden eliminar con mayor rapidez y/o más completamente si a la

flota de tratamiento se le agrega una sustancia, que ejerza sobre el calcio presente en el agua, como formador de dureza, un efecto complejador y/o precipitador. Como formadores de complejo para calcio son también adecuadas para la finalidad de la invención las sustancias con una capacidad formadora de complejo tan reducida, que hasta ahora no se las consideraba como formadores de complejos típicos para el calcio, pero, sin embargo, tales compuestos poseen frecuentemente la capacidad de retardar el precipitado del carbonato de calcio de las soluciones acuosas. Los agentes formadores de complejo o bien de precipitación, que ligan los iones de calcio, se pueden presentar, referido a los formadores de durezas presentes, en cantidad subestoiométrica. Actúan como "Carrier", es decir, sus sales de calcio se transforman, por la puesta en contacto con los intercambiadores de iones, de nuevo, en sales solubles y están, entonces, de nuevo, a disposición como formadores de complejos.

Preferentemente se emplean cantidades adicionales reducidas de, por ejemplo, 0,05-2 g/l de agente complejador o bien de precipitación para calcio, para acelerar o bien mejorar la eliminación de las impurezas. En especial, se trabaja con cantidades adicionales de 0,1-1 g/l. También se pueden emplear cantidades considerablemente mayores, pero al emplear agentes complejadores o bien de precipitación, que contienen fósforo, se deberán seleccionar tales cantidades, de manera que la solicitud en fósforo de las aguas residuales sea considerablemente inferior que al emplear los agentes de lavado actualmente usuales a base de trifosfato.

Entre los agentes complejadores o bien de precipitación se encuentran aquéllos de naturaleza inorgánica, tales

como, por ejemplo, pirofosfato, trifosfato, polifosfatos superiores y metafosfatos en forma de sales alcalinas o amónicas, especialmente en forma de las sales sódicas.

5 Compuestos orgánicos, que pueden servir como formadores de complejo o bien de precipitación para el calcio, se encuentran entre los ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, carboxialquiléteres, polímeros polianiónicos, especialmente entre los ácidos carboxílicos polímeros y los ácidos fosfónicos, que se pueden
10 emplear como ácidos, sales alcalinas o amónicas, preferentemente como sales sódicas.

 Ejemplos de ácidos policarboxílicos son los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ donde $n = 0-8$, además, ácido maléico, ácido metilénmalónico, ácido
15 citraónico, ácido mesacónico, ácido itacónico, los 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-hexacarboxí
20 lico, ácido hexanhexacarboxílico, los ácidos di- o policarboxílicos cíclicos, tales como, por ejemplo, ácido ciclopentan-tetracarboxílico, ácido ciclohexan-hexacarboxílico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido bencenotri-, -tetra- o -penta-carboxílico, así como
25 ácido melítico.

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

30 Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos son glicina,

glicilglicina, alanina, asparagina, ácido glutamínico, ácido aminobenzóico, ácido iminodi- o tri-acético, ácido hidroxietil-iminodiacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido hidroxietil-etilendiamin-triacético, ácido dietilentriamin-pentaacético, así como los homólogos superiores, que se pueden obtener por polimerización de un derivado de ácido N-aziridil-carboxílico, por ejemplo, el ácido acético, ácido succínico, ácido tricarbálico, y ulterior saponificación, o por condensación de poliaminas con un peso molecular de 500 a 10 000 con sales ácido cloroacéticas o ácido bromoacéticas.

Ejemplós de carboxialquiléteres son ácido 2,2-oxidisuccínico y otros ácidos eterpolicarboxílicos, especialmente los ácidos policarboxílicos, conteniendo grupos carboximetiléter, entre los que se encuentran derivados correspondientes de los siguientes alcoholes polivalentes o ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden estar total o parcialmente eterados con el ácido glicólico: glicol, di- o tri-glicoles, glicerina, di- o triglicerina, glicerinmonometiléter, 2,2-dihidroximetilpropano, 1,1,1-trihidroximetiletano, 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 múquico.

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

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

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

Otros ácidos carboxílicos polímeros del tipo de los ácidos polihidroxipolicarboxílicos o bien ácidos polialdehidopolicarboxílicos son sustancias constituidas esencialmente de unidades de ácido acrílico y acroleína o bien unidades de ácido acrílico y alcohol vinílico, que se pueden obtener por copolimerización de ácido acrílico y acroleína o por polimerización de acroleína y ulterior reacción según Cannizzaro, en caso dado en presencia de formaldehido.

Ejemplos de formadores de complejo orgánicos fosforosos son los ácidos alcanopolifosfónicos, ácidos amino- e hidroxialcanopolifosfónicos y ácidos fosfonocarboxílicos, tales como, por ejemplo, los compuestos ácido metanodisulfónico, 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- o etilaminodimetilfosfónico, ácido etilen-diaminotetrametilentrifosfónico, ácido 1-hidroximetan-1,1-difosfónico, ácido fosfonoacético, ácido fosfonopropiónico, ácido 1-fosfonoetanol-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 vinilfosfó-

nico y ácido acrílico.

El procedimiento de la presente invención permite, al emplear agentes formadores de complejo o de precipitación inorgánicos u orgánicos conteniendo fósforo, el reducir el contenido en fósforo inorgánico y/o orgánicamente ligado en las flotas de tratamiento a menos de 0,6 g/l, preferentemente a menos de 0,3 g/l o también el trabajar totalmente libre de compuestos de fósforo.

Además de para el lavado de textiles, que se ha de considerar como el terreno de aplicación preferente, el procedimiento y el dispositivo de la presente invención es también adecuado para cualquier otro cometido de limpieza, donde sea posible o bien ventajoso un reciclado y regeneración de la solución de limpieza. Entre estos terrenos de aplicación se encuentra la limpieza de aparatos, dispositivos, tuberías, calderas y recipientes de materiales arbitrarios, tales como vidrio, cerámica, esmaltes, metal o material sintético. Como ejemplo sea mencionada la limpieza industrial de botellas, bidones y cisternas. El procedimiento es también especialmente adecuado para su aplicación en las máquinas de lavado de vajillas industriales o usuales en el hogar.

Según el terreno de aplicación pueden estar presentes en el proceso de lavado y de limpieza los agentes tensioactivos usuales, las sustancias de armazón reforzadoras de la limpieza, sustancias de efecto blanqueador, así como compuestos que estabilicen o bien activen tales agentes blanqueadores, inhibidores del engrisamiento, blanqueadores ópticos, biocidas o bien sustancias bacterioestáticas, enzimas, inhibidores de la formación de espuma, inhibidores de la corrosión y agentes reguladores del valor pH de la solución. Tales sustancias

existentes generalmente en cantidades variables en los agentes de lavado, de enjuagado y de limpieza, ya se han mencionado individualmente, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana P 24 12 837.

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

- 0 - 2,5 g/l de agentes tensioactivos
- 10 0,01 - 3 g/l de formadores de complejos
- 0 - 3 g/l de otras sustancias de armazón
- 0 - 0,4 g/l de oxígeno activo o bien de cloro activo en cantidades equivalentes.

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

20 La temperatura de tratamiento se puede seleccionar dentro de un amplio margen y encontrarse entre 20 y 100°C. Como el efecto de lavado y de limpieza ya a temperaturas bajas, es decir, entre 30 y 40°C, es muy alta y sobrepasa a aquélla de los medios y procedimientos tradicionales, se pueden lavar en esta zona ventajosamente también tejidos muy sensibles, por ejemplo, aquéllos de lana o seda, o bien enjuagar porcelanas finas con pinturas esmaltadas muy sensibles o bien adornos de oro sin peligro de que se dañen.

25 La duración del lavado o bien de la limpieza a la temperatura de tratamiento propuesta depende del grado de las impurezas, de la velocidad de intercambio, y del rendimiento de la instalación de bombeo. Puede oscilar, por lo tanto, entre amplios límites y ascender desde 5 minutos hasta 2 horas.

Ventajosamente se encontrará entre 10 y 60 minutos. La potencia de la instalación de impulsión y del dispositivo de absorción se dimensionará convenientemente, de manera que el líquido de limpieza sea rebombado como mínimo dos veces. En el caso del procedimiento por contacto esto se efectúa preferentemente hacia finales del proceso de limpieza. En el caso del procedimiento de flujo el líquido deberá pasar como mínimo 5 veces, preferentemente, sin embargo, 10 hasta 50 veces el dispositivo cargado con el silicato de aluminio. Este rendimiento de impulsión se deberá mantener también cuando el filtro esté cubierto por el material suspendido y se haya vuelto difícilmente pasable. Se recomienda, por lo tanto, el empleo de aquellas bombas, que aún con una cierta contrapresión, por ejemplo, una de 1-2 atmósferas, garanticen un rendimiento de impulsión suficiente. Son ventajosas las disposiciones de filtro, en las cuales se efectúa un intenso arremolinamiento del silicato de aluminio, de manera que durante el proceso de lavado no se originen sedimentaciones grandes sobre el filtro. Una disposición del lecho arremolinado de éstas permite, en comparación con una disposición en lecho fijo del intercambiador, unos tiempos de lavado más cortos y el dimensionamiento de bombas más débiles y, con ello, menos costosas en su construcción. Mediante el servicio intermitente o la inversión de la corriente se puede, bajo circunstancias, aumentar aún este efecto.

El ancho de poros del filtro depende de la granulometría del silicato de aluminio. Como el material suspendido o bien los agentes de filtración auxiliares, en caso dado, a emplear adicionalmente ejercen, a su vez, un efecto filtrador, puede ser el tamaño de poros, en el interés de una resistencia de flujo inferior, considerablemente mayor a lo que co

5 rresponde a la granulometría de las partes finas. Con una granulometría media del silicato de aluminio de 10 a 50 μ puede ascender el ancho de poros del filtro, por ejemplo, a 50-150 μ , preferentemente 80-120 μ , lo que también vale para el caso en que el espectro el grano sea relativamente ancho y las partes finas estén presentes en una granulometría inferior a 1 μ .

10 El material de filtración se puede componer de un material arbitrario, por ejemplo, de papel, tejido textil, cerámica o el mismo material intercambiador. Ventajosamente se emplean filtros de papel, que junto con el intercambiador suspendido así como las impurezas mecánicas y pelusas retiradas del material a lavar y retenidas por el filtro o bien los restos de alimentos en las máquinas de lavar vajilla, pueden ser desechados. La ventaja consiste en que para cada proceso de limpieza se emplea nuevo material intercambiador con actividad reproducible. Tanto el silicato de aluminio como también el material de filtro no representan, como desecho "compatible con el medio ambiente" sobrecarga alguna para los depósitos de desechos o bien instalaciones crematorias. Por otra parte, el intercambiador se puede regenerar, lo que, sin embargo, entra sólo en consideración para intercambiadores troceados o bien conformados. La regeneración se efectúa convenientemente con soluciones de sal común de alto porcentaje. 25 La regeneración se puede efectuar también con soluciones de los formadores de complejos antes mencionadas, pero esto es menos recomendable debido a razones de costo así como la posible solicitud en las aguas residuales por las soluciones consumidas.

30 El dispositivo de absorción se puede seleccionar

también, de manera que esencialmente solamente sean retenidas las partes bastas del intercambiador, mientras las partes finísimas, especialmente aquéllas con una granulometría inferior a 1 μ , se mantienen en la solución de limpieza y resultan evacuadas junto con ésta una vez terminado el proceso de lavado. Estas partes finísimas forman unas dispersiones relativamente estables, que sedimentan sólo muy lentamente y, por lo tanto, no conducen a la formación de precipitados sobre el material a limpiar o bien en las tuberías, bombas y tubos de desagüe.

Por otra parte, puede ser ventajoso, mediante dimensionamiento correspondiente del dispositivo de absorción, el retener también partes finas inferiores a 1 μ , por ejemplo, hasta 0,1 μ . En este caso, no sólo se retiran los silicatos de aluminio, sino también las partículas de suciedad suspendidas prácticamente en su totalidad. De esta manera, se puede clarificar la solución de limpieza tanto que después de la recuperación se puede volver a emplear sin merma de la fuerza de limpieza, de nuevo, para un ulterior proceso de lavado y de limpieza. La sustitución necesaria por agua fresca se puede limitar aquí a la cantidad de agua retenida por el material textil o bien a limpiar y el dispositivo de absorción. También la cantidad de agua necesaria para el enjuagado ulterior del material a limpiar se puede reducir considerablemente, ya que se suprime la extracción por enjuagado de las partículas de suciedad suspendidas y sólo se han de retirar los componentes absorbidos o bien disueltos del agente de lavado y de limpieza. De esta manera, se pueden ahorrar, en comparación con un proceso de lavado tradicional, hasta aproximadamente un 80 % de la cantidad de agua. En una forma de ejecución especial se puede conducir la solución de limpieza evacuada y cla

rificada adicionalmente a través de un filtro de carbón, que retiene también total o parcialmente los agentes tensioactivos disueltos. Sin una previa eliminación de la suciedad suspendida, tal y como es posible según el procedimiento de la presente invención, un filtro de estos está muy rápidamente agotado resultando antieconómico en su empleo.

El dispositivo según la presente invención se compone, por lo tanto, como mínimo de los siguientes elementos:

- a) un grupo de lavado, de limpieza o de enjuagado de construcción tradicional o modificada,
- b) una tubería de circuito dotada de una bomba de circulación,
- c) como mínimo un dispositivo de absorción (filtro) dispuesto en la tubería de circulación para el intercambiador insertado.

La figura I muestra un esquema de flujos. La disposición se compone del grupo de lavado o bien de limpieza (1), que está dotado de alimentación (2) y de salida (3), de la tubería anular (4), de la bomba de circulación (5) y del recipiente de absorción (6). La figura II representa una forma de ejecución, en la que a través de una válvula adicional (7) y una ramificación (8) la cantidad principal del líquido de limpieza en circulación se retorna directamente, de nuevo, al grupo de limpieza y sólo una corriente parcial se conduce a través del filtro. Esta disposición está prevista para aquellos grupos limpiadores, donde el trabajo mecánico del material a limpiar se efectúa por la lejía de limpieza en circulación mediante toberas de inyección dispuestas en forma fija o móvil, tal y como es el caso, por ejemplo, en las máquinas de lavado de vajilla y dispositivos de lavado con los textiles dispuestos suspendidos. Un filtro dispuesto en la corriente principal opondría, en estos casos, una resistencia demasiado

alta a la corriente de la lejía de limpieza. La válvula (7) se puede accionar también intermitentemente. En las instalaciones de lavado o de enjuague de trabajo continuo se pueden disponer también dos o más dispositivos de absorción, dotados de dispositivo de cierre y de vaciado a accionar opcionalmente. Entonces, se pueden, en cada caso, recambiar los filtros con intercambiador agotado sin que se haya de interrumpir el proceso de limpieza.

La figura III muestra una disposición, en la que la solución de limpieza, después de su uso, se conduce a través de una válvula (7) a un depósito de almacenamiento (9) y se guarda para un ulterior proceso de limpieza.

La figura IV muestra una disposición de filtro sencilla (filtro de lecho fijo) con placa de filtro (10), agente auxiliar de filtración (11) y silicato de aluminio suspendido (12). Se ha acreditado mejor el filtro de lecho arremolinado representado en la figura V, compuesto de una carcasa de filtro de dos piezas con parte de fondo (13), tapa (14), anillo de empaquetadura (15) y tornillo de fijación (16). La lejía de limpieza, cuyo recorrido está señalado por flechas (sin filtrar flecha de trazo continuo, filtrado flecha de trazos interrumpidos) penetra a través de la entrada (17) al recipiente de absorción, donde mediante una disposición adecuada, por ejemplo, tangencial, de la entrada se cuida de una viva turbulencia. Después de pasar la bolsa de filtrado (18), que se puede componer de papel o de material textil, así como el depósito del filtro perforado (19), llega al envolvente exterior de la carcasa del filtro y desde allí a la tubuladura de salida (20). El filtro se puede vaciar en forma sencilla después de sacar la bolsa del filtro y ser limpiado.

La figura VI muestra una disposición, tal y como se
empleó en los ejemplos. Adicionalmente al dispositivo de cir-
culación y de absorción se han instalado aquí un medidor de
flujo (21), un aparato de medición de la presión (22) y un
5 dispositivo de evacuación o bien de extracción (23) accionado
por una espita de tres direcciones para, durante el proceso
de lavado, poder determinar las condiciones de ensayo, por
ejemplo, también el grado de enturbiamiento y ensuciamiento
de la lejía filtrada.

10 Otra disposición, empleada para la realización de
los ejemplos, está mostrada en la figura VII. Se compone de
una máquina de lavado tipo artesa con el depósito de lejías
(24), la cesta para la ropa a lavar o bien la cesta centrifu-
gadora (25) y una cruz golpeadora (26), que sirve para el tra-
15 bajado mecánico de la ropa a lavar. La cesta centrifugadora
y la cruceta giratoria se accionan a través de un engranaje
alternante (27) por el motor (28). El mismo engranaje se en-
carga también de la bomba de circulación (29). La lejía en cir-
culación llega desde el depósito de la lejía en la tubería de
20 circuito (30) a la bomba (29) y desde allí, de nuevo, al fil-
tro de lecho arremolinado (31) en el depósito de la lejía.
Terminado el proceso de lavado se expulsa la lejía de lavado,
después de conmutar la bomba, a través de la salida (32), que
25 dando cerrada la válvula de retención (33), para evitar que
la lejía fluya de nuevo al depósito de lejías.

La invención no está limitada a las disposiciones
representadas. Estas se pueden, más bien, modificar o comple-
mentar en múltiples formas.

Ejemplos

30 Se describe primeramente la obtención de los sili-

catos de aluminio a emplear y los cuales no son objeto de reivindicación.

Para la obtención de los silicatos de aluminio cristalinos se mezcló, como descrito en la solicitud de patente alemana P 24 12 837, solución de aluminato diluída con agua desionizada con una solución de silicato alcalino. El producto de precipitación inicialmente amorfo se transforma en un material cristalino después de reposar largo tiempo. El desarrollo de grupos de cristales más bastos se fomenta dejando reposar. Una fuerte agitación durante la precipitación o bien durante el período de cristalización ulterior conduce a un producto de partículas finas. Después de separar por succión la lejía de la pulpa de cristal y lavado ulterior con agua desionizada hasta que el agua de lavado saliente tenga un pH de aproximadamente 10, se seca el residuo de filtración. En lo necesario, se puede molturar éste en un molino de bolas y separar en un separador centrífugo en fracciones de distintas granulometrías. La distribución de la granulometría se puede determinar con ayuda de una báscula de sedimentación.

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

1 litro de una solución acuosa, conteniendo 0,594 g de CaCl_2 (= 300 mg de $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ$ dureza alemana) y ajustada con NaOH diluído a un pH de 10, se mezcla con 1 g de silicato de aluminio. Después, se agita la suspensión fuertemente durante 15 minutos a una temperatura de 22°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Después de separar por filtración el silicato de aluminio se determina la dureza residual x del filtrado. De ésta se calcula la capacidad ligadora de calcio en mg CaO/g de sustancia activa (=AS) según la fórmula : $(30 - x) \cdot 10$, tomándose como base para la

sustancia activa un producto anhidro calentado durante una hora a 800°C .

Los porcentajes indicados a continuación significan por cientos en peso.

5 Condiciones de obtención para el silicato de aluminio A 1:

Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de la composición:
10 17,7 % de Na_2O ,
15,8 % de Al_2O_3 ,
66,6 % de H_2O
0,15 kg de sosa caústica
9,420 kg de agua
15 2,445 kg de una solución de silicato sódico al 25,8 %, recién preparada de silicato usual
20 en el mercado y ácido silícico fácilmente soluble en alcali, de la composición
25 1 Na_2O . 6,0
 SiO_2

Cristalización: 24 horas a 80°C
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: 0,9 Na₂O . 1 Al₂O₃ .
2,04 SiO₂ . 4,3 H₂O
(= 21,6 % H₂O)
Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad ligadora de calcio: 150 mg CaO/g de AS

Los tamaños de partículas primarias del silicato de aluminio se encontraban en la zona entre 10-45 μ con un máximo en 20-30 μ.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio microcristalino A 2:

Precipitado: como para el silicato de aluminio A 1
Cristalización: 8 horas a 90°C bajo agitación
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: 0,9 Na₂O . 1 Al₂O₃ .
2,04 SiO₂ . 4,3 H₂O
(= 21,6 % H₂O)
Grado de cristalización: totalmente cristalino
Capacidad ligadora de calcio: 170 mg CaO/g de AS

La distribución del tamaño de partículas determinado por análisis de sedimentación del producto microcristalino A 2 se encontraba dentro del margen siguiente:

> 40 μ = 0 %
5 - 20 μ = 95 % máximo del tamaño de partículas=10 μ

Ejemplos 1-3

Se empleó una disposición según la figura VI (máqui

na lavadora del tipo "Lavamat SL"), correspondiendo el filtro a la ejecución según la figura IV. Como agente auxiliar de filtración sirvió tierra de diatomeas.

La lejía de lavado contenía (en g/l):

- 5 0,5 Na-n-dodecilsulfonato
- 0,17 Sebo-alcohol, etoxilado (14 moles de óxido etilénico)
- 0,27 Na-jabón (jabón de sebo: jabón de behenato 1:1)
- 0,015 Na-etilendiaminotetraacetato (EDTA)
- 0,25 Na-silicato ($\text{Na}_2 : \text{SiO}_2 : 1 : 3,3$)
- 10 0,11 Na-carboximetilcelulosa (Na-CMC)
- 2,0 Tetrahidrato de perborato sódico
- 0,15 Silicato de magnesio
- 0,2 Sulfato sódico

empleándose los siguientes aditivos:

- 15 a) 3,5 Na-tripolifosfato
- b) - ningún aditivo ulterior
- c) 0,4 Na-tripolifosfato (TPP)
- d) 0,4 TPP
- 0,4 Na-citrato
- 20 e) 5,0 Silicato de aluminio A 2
- f) 5,0 Silicato de aluminio A 2
- 0,4 TPP
- g) 5,0 Silicato de aluminio A 2
- 0,4 TPP
- 25 0,4 Na-citrato

La receta a) corresponde a un agente de lavado de alto rendimiento moderno con fuerte contenido en fosfato.

La máquina de lavado se alimentó con 3 kg de ropa de relleno limpia así como, en cada caso, dos muestras textiles (20 x 20 cm) de algodón (B), algodón aprestado (a.B.) y

un tejido mixto de 50 % de poliéster y 50 % de algodón apresetado (P.a.B.), habiéndose ensuciado las muestras textiles artificialmente con grasa de piel, caolina, negro de óxido de hierro y hollín. La dureza del agua de la red era de 16° dureza alemana (160 mg de CaO/l), la cantidad de la lejía de lavado 20 litros y el tiempo de lavado 40 minutos a 90°C. El silicato de aluminio se dispersó junto con el agente de lavado en la flota y se dejó en ella durante el proceso de lavado (procedimiento de contacto). Terminado el proceso de lavado se puso en marcha la bomba de circulación y la lejía se condujo durante 15 minutos a través del filtro. Después de esto se encontraba aproximadamente un 90 % del silicato de aluminio en el filtro. El resto residual se eliminó enjuagando ulteriormente cinco veces la ropa con agua fresca.

El porcentaje de la remisión de las muestras textiles se determinó fotométricamente. Los resultados figuran en la tabla 1 a continuación. La abreviación P significa fosfato.

Receta	Caracterización	% de remisión		
		B	a.B	P.a.B
a	Comparación, rica en P	79	70	67
b	Comparación, libre de P	57	57	52
c	Comparación, pobre en P	55	57	52
d	Comparación, pobre en P	57	58	54
e	Ejemplo 1, libre de P	79	70	62
f	Ejemplo 2, pobre en P	78	71	62
g	Ejemplo 3, pobre en P	79	72	71

Tabla 1

Los resultados demuestran que se alcanzan o bien se superan los efectos de lavado de los agentes de lavado con alto contenido en fósforo, especialmente cuando se emplean reducidas cantidades de formadores de complejo adicionales, por ejemplo, Na-citrato.

Ejemplos 4-6

Se repitieron los ensayos según los ejemplos 1-3 con la modificación de que en lugar del filtro según la figura IV se empleó un filtro de lecho arremolinado según la figura V y el silicato de aluminio se introdujo en este filtro, es decir, que no se puso directamente en contacto con el material textil (procedimiento de flujo). Se empleó el silicato de aluminio de cristales bastos A 1 en una cantidad de 5 g/l. El bombeado de la lejía de lavado se efectuó en forma continua durante todo el proceso de lavado. La cantidad de paso ascendió a 12 litros por minuto, el tiempo de lavado a 40 minutos. Se mantuvieron las demás condiciones de ensayo. Los resultados figuran en la tabla 2. Presentan una mejora aún superior.

Ejemplo	Receta	Sustancia de armazón	% de remisión		
			B	a.B.	P.a.B.
-	a	sin Al-Sil., rica en P	79	70	67
-	b	sin Al-Sil., libre de P	57	58	54
-	c	sin Al-Sil., pobre en P	55	58	54
-	d	sin Al-Sil., pobre en P	57	58	56
4	b	con Al-Sil., libre de P	80	73	71
5	c	con Al-Sil., pobre en P	81	73	72
6	d	con Al-Sil., pobre en P	81	74	72

Tabla 2

Ejemplo 7-9

En las recetas del agente de lavado según el ejemplo 1 a 6, se sustituyó el Na-n-dodecilsulfonato por la misma cantidad de oxoalcohol etoxilado (C₁₄-C₁₇ con 12 moles de óxido etilénico) y el sebo-alcohol con 14 moles de óxido etilénico por uno con 5 moles de óxido etilénico. Estas recetas de agente de lavado conteniendo exclusivamente agentes tensioactivos no iónicos (denominadas b', c' y d') son especialmente adecuadas para agentes de lavado pobres en fosfato así como para textiles de fácil cuidado de algodón aprestado así como tejidos mixtos. Las demás condiciones de ensayo eran las mismas como en los ejemplos 4-6 (procedimiento de flujo). Los resultados de los ensayos de lavado se mencionan en la tabla 3. Se aprecia un aumento del efecto de lavado especialmente en el algodón aprestado y en el tejido mixto.

Ejemplo	Receta	Sustancia de armazón	% de remisión		
			B	a.B.	P.a.B.
-	b'	sin Al-Sil., libre de P	79	68	60
-	c'	sin Al-Sil., pobre en P	80	71	74
-	d'	sin Al-Sil., pobre en P	80	72	75
7	b'	con Al-Sil., libre de P	82	78	78
8	c'	con Al-Sil., pobre en P	82	78	78
9	d'	con Al-Sil., pobre en P	82	78	78

Tabla 3

Ejemplo 10

Se emplearon las recetas de agente de lavado libres de fosfato b' y f' (con 5 g/l de silicato de aluminio) a base de agentes tensioactivos no iónicos según el ejemplo 7. En la
5 lejía se introdujeron 5 g/l de silicato de aluminio cristali-
no A 2 junto con el agente de lavado y, antes de introducir
la ropa a lavar, se condujo mediante bombeado durante 5 minu-
tos totalmente a través de un filtro alimentado de un agente
de filtrado auxiliar (tierra de infusorios, marca "Celit") se-
10 gún la figura IV. Durante el proceso de lavado efectuado du-
rante una hora a 90°C se condujo la lejía de lavado constante-
mente en circuito a través del filtro. La lejía de lavado sa-
liente una vez terminado el proceso de lavado demostró estar
ampliamente clara y libre de materiales en suspensión y sucie-
15 dad suspendida. La ropa se centrifugó y, a continuación, se
enjuagó ulteriormente tres veces, cada una con 30 litros de
agua. El resultado del ensayo de lavado figura en la tabla 4.

Receta (libre de P, no iónico)	% de remisión		
	B.	a.B.	P.a.B.
20 b' sin silicato de aluminio	80	72	75
f' con silicato de aluminio	83	80	78

Tabla 4

Ejemplos 11 y 12

25 Empleando una máquina de lavado de artesa con fil-
tro de lecho arremolinado, según figuras V y VII, se repitíe-

ron los ensayos 4 y 7 empleando la receta de agente de lavado libre de fosfato b' y del silicato de aluminio I. Durante el proceso de lavado (40 minutos a 90°C) se bombeó la lejía, en cada caso, durante 2 minutos a través del filtro y después se interrumpió la circulación, en cada caso, durante 15 segundos. El rendimiento de impulsión medio fué de 8 litros por minuto. Las demás condiciones de ensayo se mantuvieron invariables. Después de evacuar la lejía se enjuagó ulteriormente tres veces con agua de la red.

Los resultados se encuentran en la tabla 5.

Receta (libre de P)	% de remisión		
	B.	a.B.	P.a.B.
b aniónico, sin silicato de Al.	57	58	54
b aniónico, con silicato de Al.	80	73	71
b' no iónico, sin silicato de Al.	79	72	73
b' no iónico, con silicato de Al.	82	80	78

Tabla 5

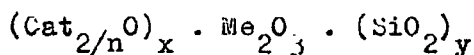
NOTA .-

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, bajo el número A 7969/74, de fecha de 3 de octubre

de 1.974, acogiendo 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:

5 PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA EL LAVADO Y LIMPIEZA A MAQUINA DE MATERIALES SOLIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento y dispositivo para el lavado y limpieza a máquina de materiales sólidos empleando soluciones de lavado y de limpieza pobres en fosfato o ricas en fosfato en presencia de intercambiadores de cationes insolubles en agua, que son capaces de ligar los formadores de dureza del agua y de las impurezas, cuyo procedimiento se caracteriza porque el intercambiador de cationes presenta una capacidad ligadora de calcio de, como mínimo, 50 mg de CaO/g y se compone de un compuesto, en caso dado conteniendo agua ligada, de fórmula



20 donde Cat significa un catión intercambiable por calcio de la valencia n, x significa un número entre 0,7 y 1,5, Me significa boro o aluminio e y significa un número entre 0,8 y 6, y porque el líquido de lavado se conduce continuamente o intermitentemente a través de un dispositivo de absorción, que es adecuado para separar el intercambiador de cationes del líquido de lavado.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean silicatos de aluminio con y = entre 1,3 y 3,3.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, ca

5 racterizado porque los silicatos de aluminio con una granulometría media de 5 a 40 u se ponen directamente en contacto con el material a limpiar y la separación del silicato de aluminio del líquido de limpieza se efectúa hacia finales del proceso de limpieza.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se emplean silicatos de aluminio con una granulometría media superior a 20 u, preferentemente superior a 30 u y éstos se ponen sólo en contacto con el líquido de limpieza conducido en circuito y no con el material a limpiar.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque el silicato de aluminio se mantiene dentro del dispositivo de absorción en constante movimiento durante el proceso de lavado.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se emplea un filtro de lecho arremolinado.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque la cantidad del silicato de aluminio se dimensiona, de manera que la dureza residual de la solución de limpieza ascienda a 5-20 mg de CaO/l.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque se emplean 0,2 a 10 g de silicato de aluminio por litro de líquido de limpieza.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, caracterizado porque se trabaja en presencia de 0,05 a 2 g/l de formadores de complejo hidrosolubles ligadores de iones de calcio.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 9,

caracterizado porque el líquido de limpieza se conduce en total, como mínimo dos veces, a través del dispositivo de absorción.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 y 4 a 10, caracterizado porque en una disposición, en la que el silicato de aluminio no se pone en contacto con el material a limpiar, el líquido de limpieza se conduce durante el proceso de limpieza, como mínimo 5, preferentemente entre 10 y 50 veces a través del dispositivo de absorción.

10 12.- Procedimiento para la realización del procedimiento según la reivindicación 1 a 11, caracterizado porque se compone de los siguientes elementos:

- a) un grupo de lavado, de limpieza o de enjuague de construcción tradicional o modificada,
- 15 b) de una tubería anular dotada de una bomba de circulación,
- c) como mínimo de un dispositivo de absorción para el intercambiador empleado dispuesto en la tubería de circulación.

20 13.- Dispositivo según la reivindicación 12, caracterizado porque la tubería anular se dota de un ramal puenteador del dispositivo de absorción y de una válvula reguladora de las dos corrientes parciales.

14.- Dispositivo según la reivindicación 12, caracterizado porque se dota de varios dispositivos de absorción conmutables a opción.

25 15.- Dispositivo según la reivindicación 12 a 14, caracterizado porque el dispositivo de absorción se compone de un filtro de lecho arremolinado.

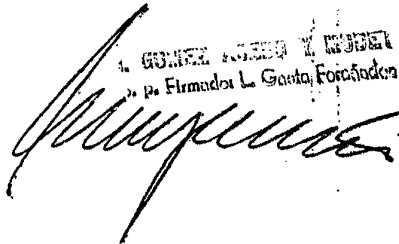
16.- Dispositivo según la reivindicación 12 a 14,

caracterizado porque se dota de un depósito adecuado para la recuperación y almacenamiento del líquido de limpieza.

5 17.- Procedimiento y dispositivo para el lavado y limpieza de materiales sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 OCT. 1975
HENKEL & CIE GmbH.


HENKEL & CIE GmbH
Firmado L. Gusto Forcades

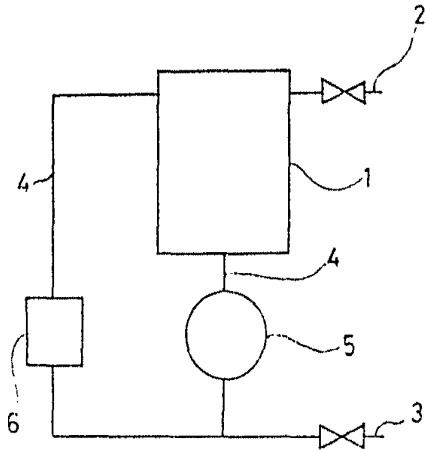


FIG. 1

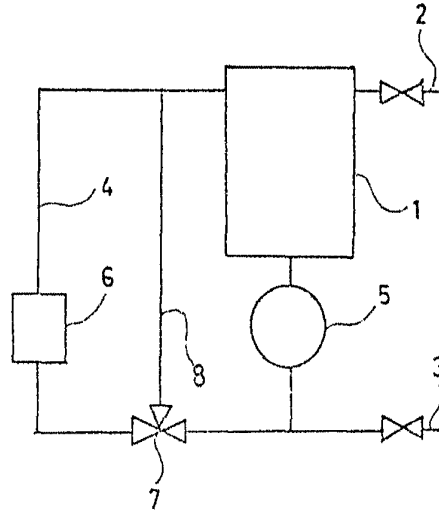


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

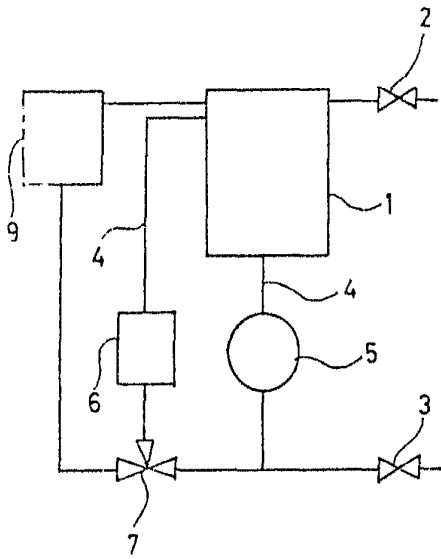


FIG. 3

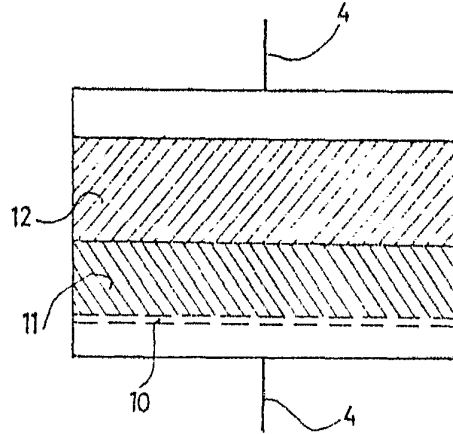


FIG. 4

12 DIC. 1975

J. GÓMEZ AGEDO Y MODET

De p. Firmado: L. Gaita Fernández

12 DIC. 1975

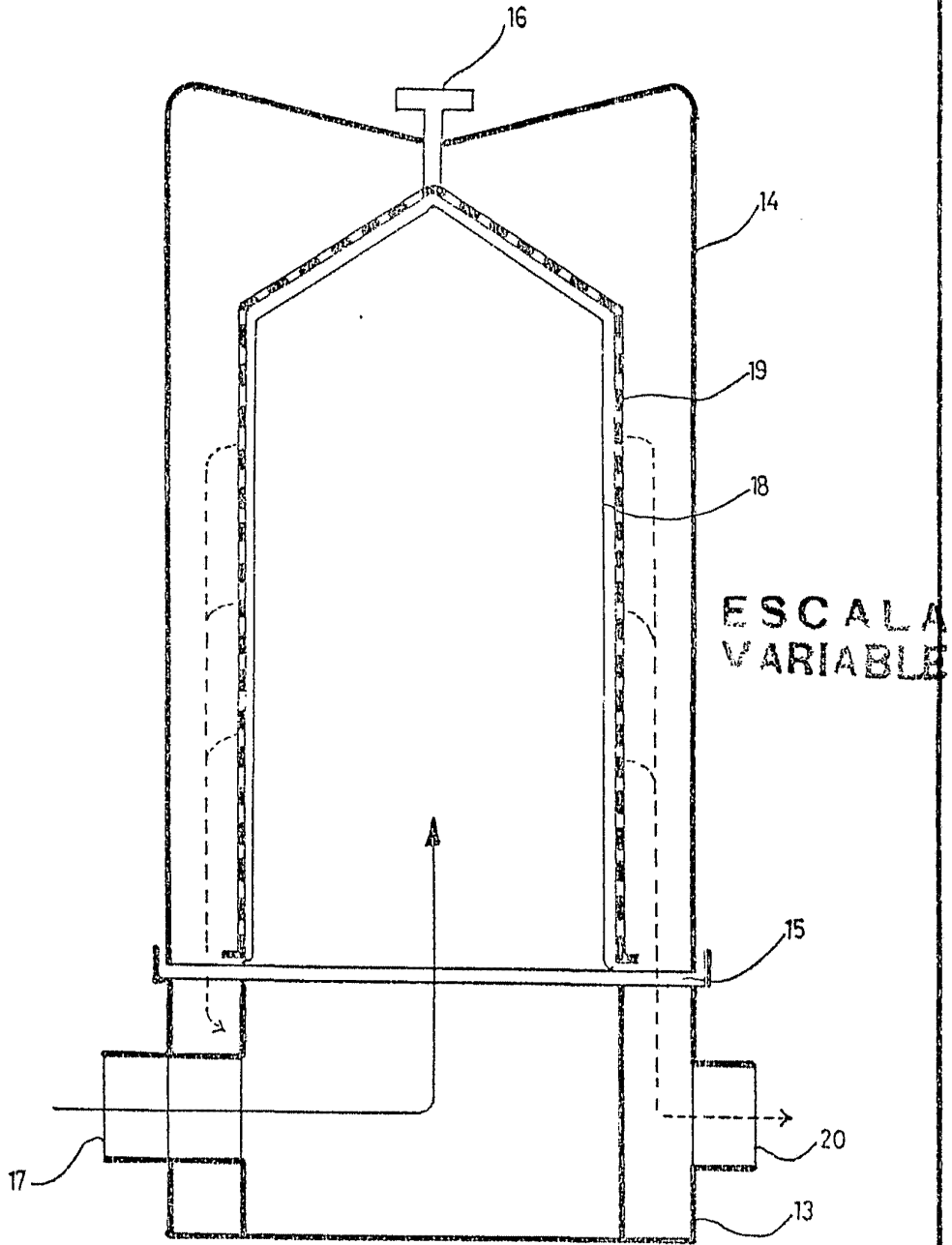


FIG. 5

12 DIC. 1975

J. GOMEZ ACEDO Y RODR.
p. p. Firmador: L. Gueta Fernández

12



12 DIC 1975

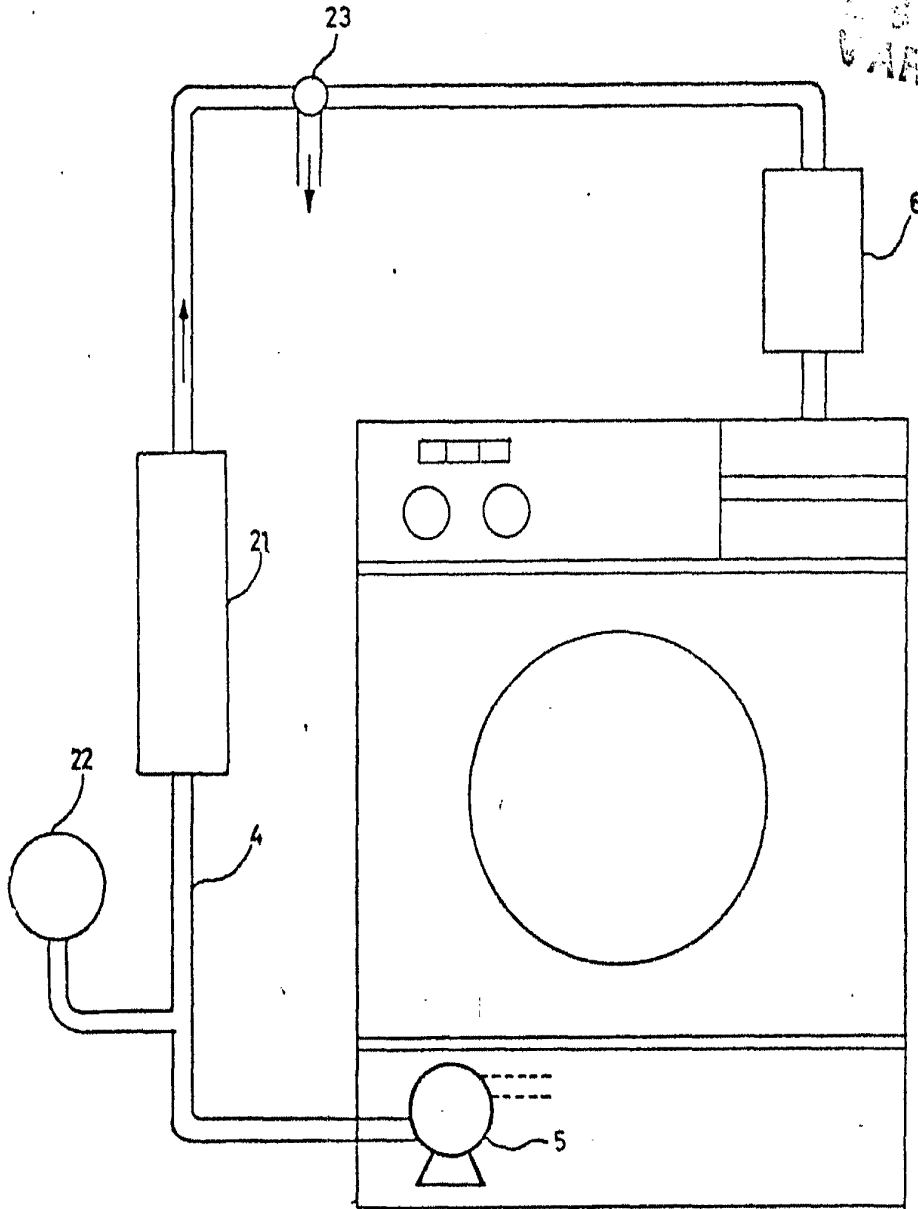


FIG. 6

12 DIC 1975

1. QUINCE GARCIA Y MEDINA
26. Calle de la Cruz, Francisco

[Handwritten signature]

12 DIC. 1925

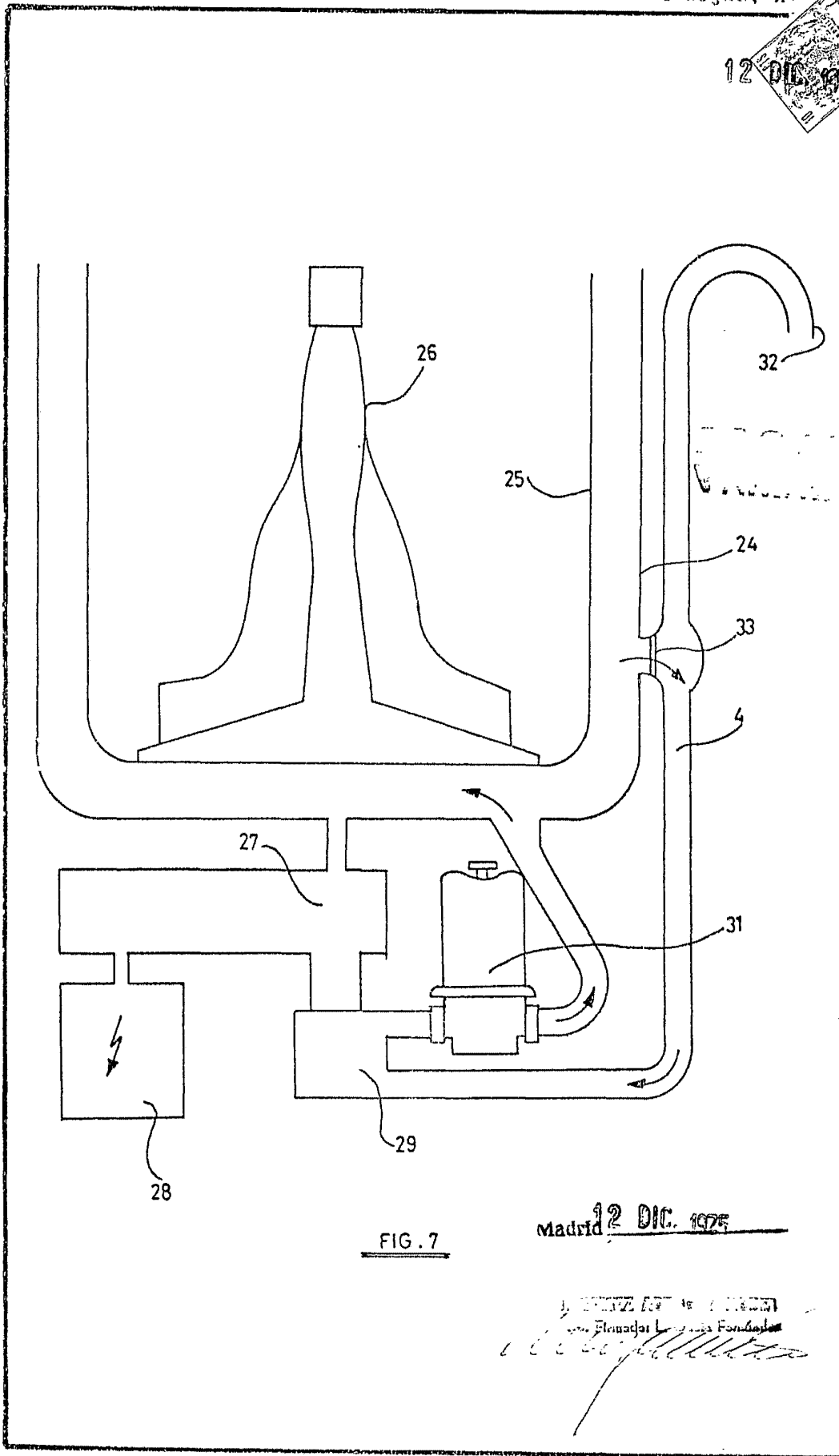


FIG. 7

Madrid 12 DIC. 1925

INGENIERO DE MINAS
Eduardo L. ...
[Signature]