



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(12) AI
	441.504	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	3.10.75.	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
A 7999/74	4 de octubre de 1.974	AUSTRIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIADO DE SUPERFICIES DE MATERIA LES SOLIDOS.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
HENKEL & CIE. GMBH, entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Dieter Jung; Dr. Alexander Boeck; Dr. Milan Johann Schwuger; Dr. Heinz Smolka		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

PATENTE DE INVENCION

=====

ES 5010.

=====

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIADO DE SUPERFICIES
DE MATERIALES SOLIDOS

=====

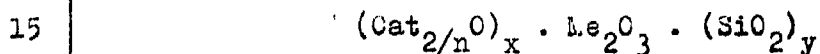
Solicitante: HENKEL & CIE GmbH., entidad alemana, residente
en Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf-Holthausen,
República Federal Alemana.

=====

Como es sabido, los agentes de lavado y de limpieza
empleados en el hogar, en las lavanderías industriales y en
fábricas de la industria, contienen frecuentemente grandes can-
tidades de fosfatos condensados, especialmente tripolifosfa-
to, que, en gran parte, son los responsables del buen efecto

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

5 La invención se refiere a un procedimiento para el lavado de textiles mediante tratamiento de estos textiles con una flota, que contiene sustancias y agentes tensioactivos capacitados para ligar los formadores de dureza del agua. El procedimiento se caracteriza porque en la flota de tratamiento
10 acuosa se suspenden silicatos finamente repartidos, insolubles en agua, que presentan una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sustancia activa anhídrido (= AS), conteniendo, en caso dado, agua ligada, de fórmula general



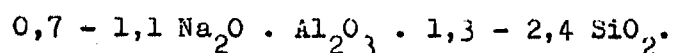
donde Cat significa un catión intercambiable por calcio con la valencia n, x es un número entre 0,7 y 1,5, Me es aluminio o boro e y representa un número entre 0,8 y 6, preferentemente entre 1,3 y 4, y porque esta flota de tratamiento acuoso
20 contiene, además, un componente tensioactivo de 1 parte en peso de agente tensioactivo no iónico, especialmente del tipo de los C₁₀-C₂₀ alcoholes alifáticos etoxilados y 0,15-1,0, preferentemente 0,25-0,5 partes en peso de una monoetanolamida de ácido graso.

25 Como catión "Cat" en la fórmula de los silicatos insolubles en agua entra preferentemente en consideración el ión de sodio; pero también puede estar sustituido por los cationes del hidrógeno, litio, potasio, magnesio, por amonio, así como los cationes de bases orgánicas solubles en agua,

por ejemplo, aquéllas de aminas primarias, secundarias o terciarias o bien alquilolaminas con un máximo de 2 átomos de carbono por resto alquilo o bien como máximo 3 átomos de carbono por resto alquilol.

5 Estos compuestos intercambiadores de cationes arriba definidos, a emplear en lugar de los fosfatos, especialmente del trifosfato, se denominan a continuación para mayor sencillez como "silicatos de aluminio". Preferentemente se emplean los silicatos de aluminio sódicos. Todos los datos indicados para su obtención y aplicación valen, en forma correspondiente, para los demás compuestos reivindicados.

10 Silicatos de aluminio preferentes tienen la composición



15 La capacidad ligadora de calcio de estas sustancias se encuentra aproximadamente en la zona entre 100 y 200 mg de CaO/g de AS.

20 La concentración de aplicación de estos silicatos de aluminio en las flotas de tratamiento, se puede encontrar en la zona de, preferentemente, 0,2-10 g de AS/l, especialmente 1-6 g de AS/l. Mediante el empleo adicional de los componentes tensioactivos arriba definidos se puede mejorar considerablemente el efecto de lavado y de limpieza del procedimiento.

25 El empleo del componente tensioactivo según la presente invención, cuya concentración de aplicación se encuentra preferentemente entre 0,15 y 3 g/l, en combinación con los silicatos de aluminio intercambiadores de cationes arriba descritos

tos, produce una excelente eliminación de la suciedad, especialmente también a temperaturas de lavado bajas. Las flotas de lavado se caracterizan, además, al lavar en las máquinas lavadoras por una buena seguridad de espuma a través de todo el margen de temperaturas, especialmente en la zona del lavado por hervor y por su buena eliminación por enjuagado en los procesos de enjuague; es decir, mediante el empleo del componente tensioactivo arriba definido se evita con seguridad una fuerte formación de espuma indeseada o bien la formación de espuma al hervir y extraer por enjuagado la lejía de lavado.

En los $C_{10}-C_{20}$ alcoholes alifáticos etoxilados, empleados según la presente invención, se trata de los productos de etoxilación de alcoholes primarios de cadena recta y alquenoles, donde el resto alcohol puede ser de origen tanto sintético como también especialmente natural; pero también son adecuados los derivados de etoxilación de los así llamados oxoalcoholes, obtenibles por hidroformilación de olefinas, o bien de los alcoholes secundarios, obtenibles por oxidación de parafina de las correspondientes longitudes de cadena. También se pueden utilizar los productos de adición de óxido etilénico a $C_{10}-C_{20}$ -alcandioles vecinales en posición final o interior. Como productos de etoxilación interesantes entran, en primer lugar, en consideración los productos de adición de, preferentemente, 8-20 moles de óxido etilénico a 1 mol del alcohol que contiene 10-20 átomos de carbono en la molécula.

Además de estos no iónicos prácticamente solubles en agua, tienen también interés los productos de etoxilación con 2-6 restos de etilenglicoléter en la molécula, que no son o no son totalmente solubles en agua, cuando se emplean junto con los no iónicos más altamente etoxilados, lográndose un

efecto limpiador bueno, especialmente con respecto a la suciedad hidrófoba, cuando la proporción cuantitativa entre los no iónicos de baja etoxilación y los no iónicos de alta etoxilación se encuentra en la zona entre 1:5 y 2:1.

5 Representantes típicos de tales productos de etoxilación son, por ejemplo, los compuestos alcohol laurílico-8-EO, alcohol graso de coco-9-EO; C_{12}/C_{14} -alcohol graso sintético-12-EO; alcohol oleílico/cetílico-10-EO (índice iodo del alcohol aproximadamente 50), alcohol graso de sebo-14-EO,
10 alcohol graso de sebo-8-EO, $C_{12}-C_{15}$ -oxoalcohol-13-EO, $C_{12}-C_{15}$ -oxoalcohol-8-EO, $C_{16}-C_{19}$ -oxoalcohol-10-EO; $C_{16}-C_{19}$ -oxoalcohol-18-EO (aproximadamente un 25 % de ramificación -metilo de los oxoalcoholes); sec. $C_{11}-C_{15}$ -alcohol-9-EO; $C_{15}-C_{17}$ -alcandiol-9-EO; así como los no iónicos de baja etoxi
15 lación, tales como, por ejemplo, alcohol graso de coco-3-EO, alcohol graso de sebo-5-EO, alcohol oleílico/cetílico-5-EO, alcohol laurílico-3-EO, C_{12}/C_{14} -alcohol graso sintético-4,5-EO, C_{12}/C_{16} -alcohol graso sintético-6-EO; $C_{12}-C_{15}$ -oxoalcohol-3-EO, $C_{16}-C_{19}$ -oxoalcohol-5-EO; sec. $C_{11}-C_{15}$ -alcohol-3-EO;
20 $C_{15}-C_{17}$ -alcandiol-4-EO. (EO = óxido etilénico).

En las monoetanolamidas de ácido graso empleadas según la presente invención, se trata de derivados de los distintos ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos, especialmente en el margen de longitud de cadena $C_{10}-C_{18}$, que pueden ser
25 de origen natural o sintético. Los ácidos grasos pueden estar saturados e insaturados; son especialmente adecuadas las monoetanolamidas de ácidos grasos mixtos de fuentes naturales, tales como, por ejemplo, los derivados de los ácidos grasos obtenibles de grasa de coco, aceite de palma o de sebo. Ejemplos de tales monoetanolamidas de ácido graso son los compues
30

tos:

Monoetanolamida de ácido laurínico,
Monoetanolamida de ácido graso de coco,
Monoetanolamida de ácido miristínico,
5 Monoetanolamida de ácido palmitínico,
Monoetanolamida de ácido estearínico,
Monoetanolamida de ácido oléico,
Monoetanolamida de ácido graso de sebo.

10 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 soluciones acuosas de los productos de parti
15 da o hacer reaccionar un componente presente en estado sólido con el otro componente presente en estado líquido como solución acuosa. También mediante mezcla de ambos componentes presentes en estado sólido, se obtienen, en presencia de agua, los silicatos de aluminio deseados. También de $Al(OH)_3$, Al_2O_3 o SiO_2 se pueden obtener los silicatos de aluminio me-
20 diante reacción con soluciones de silicato alcalino o bien aluminato. Finalmente se forman tales sustancias también a partir de fusión, pero debido a las temperaturas de fusión altas necesarias y a la necesidad de tener que transformar la fusión en productos de fina distribución, este procedimien
25 to parece industrialmente menos interesante.

Los silicatos de aluminio obtenidos por precipitación o según otros procedimientos en estado finamente reparti-
do en suspensión acuosa, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50-200°C de su estado amorfo en el esta-
30 do envejecido o bien cristalino, pero entre estas dos formas

no existe con respecto a la capacidad ligadora de calcio ninguna diferencia; esta es, independientemente de las condiciones de secado, proporcional a la cantidad de aluminio contenida en los silicatos de aluminio.

5 El silicato de aluminio amorfo o cristalino, presente en suspensión acuosa, se puede separar por filtración de la solución acuosa que queda y secar a temperaturas de, por ejemplo, 50-80°C. Según las condiciones de secado contiene el producto más o menos agua ligada. Los productos anhidro
10 se obtienen a 800°C. Si se quiere expulsar totalmente el agua, esto es posible calentando durante una hora a 800°C; de esta manera, se determinan también los contenidos en AS de los silicatos de aluminio.

Tales temperaturas de secado altas no son recomendables en los silicatos de aluminio a emplear según la presente invención; convenientemente no se sobrepasan los 400°C.
Es una ventaja especial de que los productos secados a temperaturas considerablemente más bajas de, por ejemplo, 100-200°C hasta retirar el agua líquida adherente, sean utilizables para los fines de la presente invención. Los silicatos de aluminio así obtenidos, que contienen cantidades alternantes de agua ligada, se obtienen, después de desmenuzar la torta de filtrado secada, como un polvo fino, cuyo tamaño de partícula
20 primario asciende como máximo a 0,1 mm, en la mayoría de los casos es, sin embargo, considerablemente inferior y llega hasta la finura del polvo, por ejemplo, hasta 0,1 μ. Aquí, se ha de tener en consideración que las partículas primarias pueden estar aglomeradas a estructuras mayores. El tamaño de partícula primaria se encuentra preferentemente en la zona entre
25 30-1 μ.
30

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

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. Al emplear agua dura es conveniente dimensionar la cantidad del silicato de aluminio, de manera que la dureza residual del agua no ascienda a más de 5° de dureza alemana (lo que corresponde a 50 mg de CaO/l), preferentemente 0,5 a 2° de dureza alemana (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.

Como asimismo se ha descubierto, la eliminación de las impurezas se puede acelerar y/o mejorar considerablemente si a la flota de tratamiento se le agrega una sustancia, que

5 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.

10 Ya cantidades adicionales de, por ejemplo, 0,05-2 g/l de agente formador de complejo o bien de agente de precipitación para el calcio son suficientes para acelerar o bien mejorar apreciablemente la eliminación de las impurezas y evitar precipitaciones sobre el tejido. También se pueden emplear cantidades considerablemente mayores, pero al emplear agentes complejadores o bien precipitadores que contienen fósforo se seleccionan 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.

20 A los agentes complejadores o bien de precipitación, pertenecen aquéllos de naturaleza orgánica, tales como, por ejemplo, el pirofosfato, trifosfato, polifosfatos superiores y metafosfatos.

25 Compuestos orgánicos que sirven como complejadores o bien agentes de precipitación para el calcio, se encuentran entre los ácidos policarboxílicos, ácido hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, carboxialquiléteres, polímeros polianiónicos, especialmente los ácidos carboxílicos polímeros
30 y los ácidos fosfónicos, empleándose estos compuestos, en la

mayoría de los casos, en forma de sus sales hidrosolubles.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos son los ácidos dicarboxílicos de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ con $n = 0-8$, además, el ácido maléico, ácido metilennalónico, ácido citracóico, ácido mesacóico, ácido itacóico, ácidos policarboxílicos no cíclicos, como mínimo con tres 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, por ejemplo, el ácido ciclopentan-tetracarboxílico, ácido ciclohexan-hexacarboxílico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido bencenotri-, -tetra- o -penta-carboxílico, así como el ácido melítico.

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

Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos son glicina, glicilglicina, alanina, asparagina, ácido glutámico, ácido aminocenzóico, ácido aminodi- o triacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido etilendiamin-tetraacético, ácido hidroxietil-etilendiamin-triacético, ácido dietilen-triamin-pentaacético, así como los homólogos superiores, que se pueden obtener por polimerización de un derivado de ácido N-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 10 000 con sales cloroacéticas o bromoacéticas.

Ejemplos de carboxialquiléteres son el ácido 2,2-oxiádisuccínico y otros ácidos eterpolicarboxílicos, especialmente los ácidos policarboxílicos que contienen grupos carboximetiléter, entre los que se cuentan los correspondientes derivados de los siguientes alcoholes polivalentes o ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden estar eterados total o parcialmente con el ácido glicólico: glicol, di- o triglicoles, glicerina, di- o triglicerina, glicerinmonometiléter, 2,2-dihidroximetilpropanol, 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 polímeros polianiónicos tienen un papel especial los ácidos carboxílicos polímeros, tales como, por ejemplo, los polímeros del ácido acrílico, ácido hidroxiacrílico, ácido maléico, ácido itacóico, ácido mesacóico, ácido aconítico, ácido metilennalónico, ácido citracóico 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, acrilonitrilo, 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 polímeros polianiónicos del tipo de los áci-

dos polihidroxipolicarboxílicos o bien ácidos polialdehido-
policarboxílicos son las sustancias constituidas esencialmen-
te de unidades de ácido acrílico y acroleína o bien unidades
de ácido acrílico y alcohol vinílico, que se pueden obtener
5 por copolimerización de ácido acrílico y acroleína o por po-
limerización de acroleína y ulterior reacción según Cannizza-
ro, en caso dado en presencia de formaldehído.

Ejemplos de formadores de complejos orgánicos fosfo-
rosos son los ácidos alcanopolifosfónicos, ácidos amino- e
10 hidroxialcanopolifosfónicos y ácidos fosfonocarboxílicos, ta-
les como, por ejemplo, los compuestos ácido metanodifosfónico,
ácido propan-1,2,3-trifosfónico, ácido butan-1,2,3,4-tetrafos-
fónico, ácido polivinilfosfónico, ácido 1-aminoetano-1,1-di-
fosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-1,1-difosfónico, ácido amino-
15 trimetilentrifosfónico, ácido metilamino- o etilaminodimetile-
fosfónico, ácido etilendiaminotetrametilentetrafosfónico,
ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido fosfonoacético,
ácido fosfonopropiónico, ácido 1-fosfonoetano-1,2-dicarboxí-
lico, ácido 2-fosfonopropan-2,3-dicarboxílico, ácido 2-fosfo-
20 nobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido 2-fosfonobutan-2,3,4-tri-
carboxílico, así como los copolímeros de ácido vinilfosfónico
y ácido acrílico.

Mediante el empleo según la presente invención de
los componentes tensioactivos arriba descritos y de los sili-
25 catos de aluminio es, también al emplear agentes complejados
o bien de precipitación para el calcio, orgánicos o inor-
gánicos, fosforados, sin más posible reducir considerablemen-
te el contenido en fósforo de las flotas de tratamiento en
comparación con las concentraciones usuales. Pero también se
30 puede trabajar con buen éxito totalmente libre de fósforo.

El procedimiento de la presente invención, que trabaja con el empleo de silicatos de aluminio, se puede emplear en numerosos terrenos de la industria y del hogar para los más distintos cometidos de limpieza. El terreno de aplicación especialmente importante es el lavado y blanqueado de textiles de toda clase en la industria, en las lavanderías industriales y en el hogar.

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

Al lavar y limpiar tales sustratos empleando flotas de limpieza, conteniendo suspendidos silicatos de aluminio, se puede mejorar el efecto de lavado o bien de limpieza mediante los componentes usuales de tales flotas acuosas de tratamiento. Entre estos se encuentran, por ejemplo, las sustancias de armazón de reacción neutra o alcalina, los agentes blanqueadores de efecto químico, así como los estabilizadores y/o activadores para éstos, portadores de suciedad, reblandecedores de textiles, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, enzimas, blanqueadores, colorantes y aromatizantes, etc. Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención es que se puede prescindir de la adición

de jabón inhibidor de la espuma y de otros inhibidores de espuma a la flota de tratamiento. Es de observar que este efecto sólo se presenta con las monoetanolamidas de ácido graso y que al estar presentes dietanolamidas de ácido graso se observa el efecto contrario, es decir, una fuerte formación de espuma.

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 - 8 g/l de sustancias de armazón.

0 - 0,7 g/l de oxígeno activo o bien cantidades equivalentes de cloro activo.

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

La invención se refiere además a medios destinados para la realización del procedimiento reivindicado, que como sustancias ligadoras de calcio contienen los silicatos de aluminio arriba definidos así como los componentes tensioactivos arriba indicados.

Los agentes contienen preferentemente 3-40, especialmente 3-30 % en peso de un componente tensioactivo de éstos.

El contenido en silicato de aluminio de tales agentes puede encontrarse en la zona de 5-95, preferentemente 15-70 %.

Los agentes de la presente invención pueden contener, además, formadores de complejos o bien agentes de precipi

tación para el calcio, cuyo efecto, según la naturaleza química del agente, se aprecia ya con contenidos de un 2-15 %.

La cantidad de fosfatos inorgánicos y/o compuestos de fósforo orgánico existentes en los agentes de la presente invención, no deberá ser superior, por ejemplo, en los agentes de lavado por hervor y de lavado fino, a un contenido en fósforo total en el agente de un 6 %, preferentemente de un 3 %. En otros agentes de lavado, tales como, por ejemplo, agentes para el lavado previo y el lavado principal, que se encuentran en el mercado con un contenido en trifosfato sódico de hasta un 70 % en peso (aproximadamente 17,5 % de fósforo) contribuye ya una disminución del contenido de fósforo a valores de un 10-12,5 % de fósforo considerablemente a la disminución del contenido en fósforo en las aguas residuales.

En los agentes de la presente invención pueden estar presentes además los componentes usuales para los agentes de lavado, donde, sin embargo, para lograr un efecto de limpieza óptimo y para regular la espuma no es necesario una adición de ulteriores agentes tensioactivos o de reguladores de la espuma, en especial del jabón inhibidor de la espuma.

Por lo tanto, entre los componentes usuales se encuentran las sustancias de armazón de reacción neutra o alcalina, los agentes de blanqueo de efecto químico, así como los estabilizadores y/o activadores para éstos. Componentes, en la mayoría de los casos, presentes en reducida cantidad, son, por ejemplo, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, portadores de suciedad, reblandecedores de textiles, enzimas, blanqueadores, colorantes y aromatizantes, etc.

Todas las indicaciones de por cientos son por ciento en peso; en el caso de los silicatos de aluminio se refieren

a la sustancia activa anhidro (= AS)!

La composición de agentes de lavado para textiles típica se encuentra dentro del margen de la siguiente receta:

- 3 - 30 % de agentes tensioactivos según la definición de arriba
- 5 - 70 % de silicato de aluminio (referido al AS)
- 2 - 50 % de formadores de complejo para el calcio
- 0 - 50 % de alcalis de lavado no capacitados para la formación de complejos (= sustancias de armazón alcalinas)
- 10 0 - 50 % de agentes de blanqueo, así como otros aditivos, en la mayoría de los casos existentes en cantidad reducida en el agente de lavado.

Ejemplos

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

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

pre que se varió esta forma de obtención general, esto se men-
ciona expresamente en la parte especial. Así, por ejemplo, en
algunos casos se empleó para ensayos de aplicación la suspen-
sión homogenizada y no cristalizada del producto de precipita-
ción, o bien la pulpa de cristal. Los contenidos en agua se
determinaron calentando los productos durante una hora a
800°C.

El grado de cristalización de un silicato de alumi-
nio se puede determinar de la intensidad de las líneas de in-
terferencia de un diagrama de difracción de rayos X del pro-
ducto correspondiente en comparación con los diagramas corres-
pondientes de productos amorfos a los rayos X o bien totalmen-
te cristalizados.

Todas las indicaciones de por cientos son % en peso.

La capacidad de ligar 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 $\text{CaO}/1 = 30^\circ$ dH (dureza alemana)) y ajus-
tada con NaOH diluído a un pH de 10, se mezcla con 1 g de si-
licato de aluminio (referido a AS). Después, se agita la sus-
pensión 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 restante x del filtrado. De esto, se cal-
cula la capacidad de ligar calcio en mg de CaO/g de AS según
la fórmula: $(30 - x) \cdot 10$.

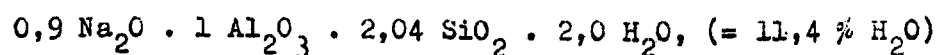
Si la capacidad de ligar calcio se determina a tem-
peraturas más elevadas, por ejemplo, a 60°C , se hallan, por
lo general, mejores valores que a 22°C . Esta circunstancia
caracteriza los silicatos de aluminio en comparación con la
mayoría de los formadores de complejo solubles hasta ahora

propuestos para su empleo en agentes de lavado y su empleo representa un avance técnico especial.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio I:

5	Precipitación:	2,985 kg de solución de aluminato de la composición: 17,7 % de Na_2O , 15,8 % de Al_2O_3 , 66,6 % de H_2O
10		0,15 kg de sosa cáustica 9,420 kg de agua 2,445 kg de una solución de silicato sódico al 25,8 % preparado de silicato comercial y ácido silícico fácilmente soluble en alcali de la composición 1 Na_2O . 6,0 SiO_2
15		
20	Cristalización:	24 horas a 80°C
	Secado:	24 horas a 100°C
	Composición:	0,9 Na_2O . 1 Al_2O_3 . 2,04 SiO_2 . 4,3 H_2O (= 21,6 % H_2O)
25	Grado de cristalización:	totalmente cristalino
	Capacidad de ligar calcio:	150 mg CaO/g de AS

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

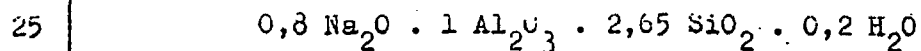


que asimismo es adecuado para los fines de la presente invención.

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio II:

5	Precipitación:	2,115 kg de solución de alumina to de la composición: 17,7 % de Na ₂ O, 15,8 % de Al ₂ O ₃ , 66,5 % de H ₂ O
10		0,585 kg de sosa caústica 9,615 kg de agua 2,685 kg de una solución de si licato sódico de la composición 1 Na ₂ O . 6 SiO ₂ (obtenida como indicado bajo I)
15	Cristalización:	24 horas a 80°C
	Secado:	24 horas a 100°C y 20 Torr
20	Composición:	0,8 Na ₂ O . 1 Al ₂ O ₃ . 2,655 SiO ₂ . 5,2 H ₂ O .
	Grado de cristalización:	totalmente cristalino
	Capacidad de ligar calcio:	120 mg de CaO/g de AS.

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

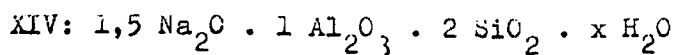


este producto de deshidratación IIa es, asimismo, adecuado para los fines de la presente invención.

Sigue a continuación una enumeración de otros sili-

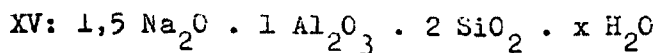
catos de aluminio utilizables según la presente invención:

- III: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 47 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 160 mg CaO/g de AS
- 5 V: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (= 14,4 % H_2O)
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 140 mg CaO/g de AS
- 10 VI: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 6,7 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 145 mg CaO/g de AS
- VII: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 150 mg CaO/g de AS
- 15 VIII: $0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 60 mg CaO/g de AS
- IX: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 1,4 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 120 mg CaO/g de AS
- 20 X: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot 2,8 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
capacidad ligadora de calcio: 100 mg CaO/g de AS
- XI: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 3,2 \text{ H}_2\text{O}$
amorfo a los rayos X
25 capacidad ligadora de calcio: 60 mg CaO/g de AS
- XII: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (= 16,3 % H_2O)
totalmente cristalino
capacidad ligadora de calcio: 160 mg CaO/g de AS
- XIII: $0,28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,62 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
30 totalmente cristalino
capacidad ligadora de calcio: 170 mg CaO/g de AS



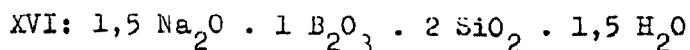
amorfo a los rayos X

capacidad ligadora de calcio: 120 mg CaO/g de As



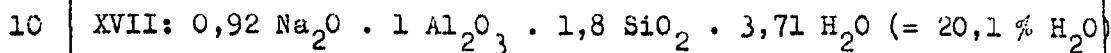
totalmente cristalino

capacidad ligadora de calcio: 170 mg CaO/g de As



totalmente cristalino

capacidad ligadora de calcio: 120 mg CaO/g de As



totalmente cristalino

capacidad ligadora de calcio: 180 mg CaO/g de As

La tabla a continuación contiene recetas de algunos agentes de lavado pulverulentos según la presente invención.

15 Las denominaciones o bien abreviaciones para componentes de la receta allí mencionados significan:

"TA + x EO" o bien "OA + x EO" o bien "KA + x EO" o bien "OXO + x EO": los productos de adición de óxido etilénico (EO) a un alcohol graso de sebo (índice de iodo = 0,5) (TA) o bien a un alcohol oleílico/cetílico (índice de iodo = 20 (20) (OA) o bien a un alcohol graso de coco (KA) o bien a un C_{16} - C_{19} -alcohol obtenido por oxosíntesis (OXO), caracterizando el número indicado para x la cantidad molar de óxido etilénico adicionada a 1 mol de alcohol;

25 "NTA": la sal sódica del ácido nitrilotriacético;

"EDTA": la sal sódica del ácido etilendiamintetraacético;

"CMC": la sal sódica de la celulosa carboximetilica.

Componente	% del componente en el agente de lavado según el ejemplo				
	1	2	3	4	
5	TA + 14 EO	7,0	-	6,0	-
	TA + 11 EO	-	-	-	-
	TA + 5 EO	3,0	-	-	-
	KA + 9 EO	-	-	-	-
	KA + 3 EO	-	-	-	-
	OA + 10 EO	-	8,0	-	-
10	OA + 5 EO	-	4,0	-	-
	OXO + 10 EO	-	-	-	7,0
	OXO + 5 EO	-	-	-	3,0
	Monoetanolamida de ácido gra so de coco	4,2	4,5	-	3,8
15	Monoetanolamida de ácido lau rílico	-	-	2,8	-
	Silicato de aluminio I +)	20,0	-	12,0	-
	Silicato de aluminio V +)	-	25,0	-	-
	Silicato de aluminio XII +)	-	-	-	44,0
20	Silicato de aluminio XVII +)	-	-	-	-
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	20,0	18,0	40,0	-
	NTA	-	-	-	-
	EDTA	0,25	0,20	0,20	0,20
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$	3,0	2,0	3,5	3,8
25	$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	25,0	20,0	-	24,0
	MgSiO_3	2,5	3,0	-	2,5
	CMC	1,7	1,5	1,6	1,0
Resto (sulfato sódico, agua, en caso dado blanqueadores ópti- cos, enzimas, colorantes y odorantes)					
30	+) Referido a la sustancia activa anhidro.				

Componente	% del componente en el agente de lavado según el ejemplo.				
	5	6	7	8	
5	TA + 14 EO	-	-	-	6,0
	TA + 11 EO	-	-	8,5	-
	TA + 5 EO	-	-	-	-
	KA + 9 EO	-	3,0	-	-
	KA + 3 EO	-	-	2,5	-
	OA + 10 EO	8,0	6,0	-	-
10	OA + 5 EO	-	-	-	-
	OXO + 10 EO	-	-	-	-
	OXO + 5 EO	-	-	-	-
	Monoetanolamida de ácido gra so de coco	1,8	-	3,1	2,5
15	Monoetanolamida de ácido lau rílico	0,7	2,8	1,1	-
	Silicato de aluminio I +)	-	-	35,0	-
	Silicato de aluminio V +)	-	-	-	-
	Silicato de aluminio XII +)	-	-	-	30,0
20	Silicato de aluminio XVII +)	30,0	60,0	-	-
	Na ₅ P ₃ O ₁₀	32,0	-	-	-
	NTA	-	-	-	21,0
	EDTA	0,15	0,15	0,35	0,25
	Na ₂ O . 3,35 SiO ₂	2,0	-	3,0	2,0
25	NaBO ₂ . H ₂ O ₂ . 3 H ₂ O	-	-	28,0	-
	MgSiO ₃	-	-	2,5	-
	CMC	-	-	1,5	0,7
Resto (sulfato sódico, agua, en caso dado blanqueadores ópti- cos, enzimas, colorantes y odorantes)					
30	+) Referido a la sustancia activa anhidro.				

Los agentes de lavado de los ejemplos se prepararon por pulverización de los agentes tensioactivos no iónicos sobre la mezcla pulverulenta de los demás componentes.

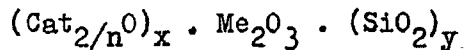
5 El procedimiento de la presente invención o bien los agentes destinados para su realización, se caracterizan por una excelente extracción por lavado de ensuciamientos hidrófobos. Mediante el empleo combinado de monoetanolamida de ácido graso y agente tensioactivo no iónico del tipo de los poliglicoléter-alcoholes alifáticos, se logra una alta seguridad a la espuma, también sin la presencia de los inhibidores de espuma usuales.

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, bajo el número A 7999/74, de fecha 4 de Octubre de 20 1.974, 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 en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIADO DE SUPERFICIES DE MATERIALES SOLIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

25 1. Procedimiento para el lavado y limpiado de superficies de materiales sólidos mediante tratamiento con una flota, que contiene sustancias capacitadas para ligar los formadores de dureza del agua y agentes tensioactivos, caracte-

5 rizadas porque en la flota de tratamiento acuosa se suspende silicatos finamente repartidos, insolubles en agua, que presentan una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro (=AS), conteniendo, en caso dado, agua ligada, de fórmula general

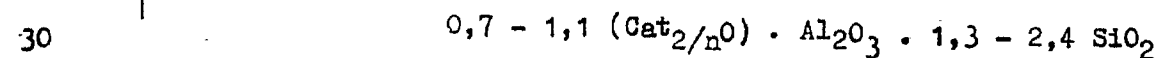


10 donde Cat significa un catión intercambiable por calcio de la valencia n, x significa un número entre 0,7 y 1,5, Me significa aluminio o boro e y significa un número entre 0,8 y 6, preferentemente entre 1,3 y 4, porque esta flota de tratamiento acuosa contiene incorporado, además, un componente tensioactivo de una parte en peso de agentes tensioactivos no iónicos, especialmente del tipo de los C₁₀-C₂₀-alcoholes alifáticos etoxilados, y 0,15-1,0, preferentemente 0,25-0,5 partes en peso de una monoetanolamida de ácido graso.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente tensioactivo de la flota de tratamiento contiene monoetanolamidas de ácidos grasos de ácidos C₁₀-C₁₈-grasos.

20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los silicatos suspendidos según la reivindicación 1 presentan una capacidad ligadora de calcio de hasta 200 mg de CaO/g de AS.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1-3, caracterizado porque los silicatos suspendidos según la reivindicación 1, tienen la composición:



y una capacidad ligadora de calcio de 100-200 mg de CaO/g de AS.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 1-4, caracterizado porque los silicatos suspendidos contienen los cationes del hidrógeno, sodio, litio, potasio, magnesio, amonio o los cationes de bases orgánicas hidrosolubles.

10 6. Procedimiento según la reivindicación 1-5, caracterizado porque los silicatos suspendidos presentan un tamaño de partícula primario de 0,1-100 u, preferentemente de 1-30 u.

7. Procedimiento según la reivindicación 1-6, caracterizado porque las flotas de tratamiento contienen sustancias disueltas, que son capaces de complejar o bien precipitar el calcio.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 1-7, caracterizado porque el componente tensioactivo, según la reivindicación 1 y 2, se presenta en concentraciones de 0,3-3 g/l.

20 9. Procedimiento según la reivindicación 1-8, caracterizado porque la flota contiene sustancias de armazón inorgánicas u orgánicas en cantidades de hasta 8 g/l.

10. Procedimiento según la reivindicación 1-9, caracterizado porque la flota contiene percompuestos en cantidades de hasta 0,7 g/l de oxígeno activo así como, en caso

25 11. Procedimiento según la reivindicación 1-10, caracterizado porque la flota contiene compuestos de cloro activo en cantidades que son equivalentes a 0,7 g/l de oxígeno activo.

25 12. Procedimiento para el lavado y limpiado de superficies de materiales sólidos, tal y como sustancialmente

queda descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 12 MAR 1976

HENKEL & CIE GmbH.

I. SUÑEZ AGUIR Y CORDERO
p. p. Firmador L. García Fernández

