



3er. CERTIFICADO DE ADICION  
=====

ES 5000.  
=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 425.203, presentada el 10 de Abril de 1.974, por PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIADO DE SUPERFICIES DE MATERIALES SOLIDOS.

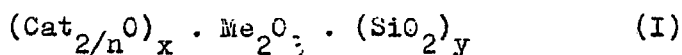
=====

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

La patente principal 425.203 se refiere a un procedimiento para lavar, blanquear o limpiar materiales sólidos, especialmente textiles, mediante tratamiento de estos materiales con una flota, que contiene sustancias capacitadas para ligar los formadores de durezas del agua. El procedimien-



to se caracteriza porque en la flota de tratamiento acuosa se suspenden compuestos finamente distribuidos, insolubles en agua, mostrando una capacidad ligadora de calcio de 50 mg de CaO/g de sustancia activa, anhídrido, (= AS) y conteniendo, en caso dado, agua ligada, de fórmula general



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, preferentemente entre 1,3 y 4. Mediante el procedimiento de la patente principal es posible sustituir total o parcialmente los fosfatos, que ligan complejamente el calcio hasta ahora empleados en el proceso de lavado y de limpieza.

La capacidad ligadora de calcio de los compuestos arriba definidos, puede alcanzar valores de 200 mg de CaO/g de AS y se encuentra frecuentemente, preferentemente, en la zona entre 100 y 200 mg de CaO/g de AS.

Los compuestos arriba definidos, capacitados para ligar calcio, se denominan a continuación, para mayor sencillez, como "silicatos de aluminio". Esto vale especialmente, también, para los silicatos de aluminio sódico a emplear con preferencia; todos los datos indicados para su obtención y aplicación, valen, en forma correspondiente, para la totalidad de los compuestos arriba definidos.

Como catión entra preferentemente el sodio en consideración; pero también puede estar sustituido por hidrógeno, litio, potasio, amonio o magnesio o los cationes de bases orgánicas solubles en agua, por ejemplo, por aquéllas de aminas



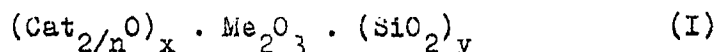
primarias, secundarias o terciarias o bien alquilolaminas con un máximo de 2 átomos de carbono por resto alquilo o bien 3 átomos de carbono por resto alquilol.

5 La solicitud de patente austríaca A 4484/73 se refiere a una mejora de este procedimiento y que consiste en que la flota de tratamiento acuosa para los textiles, además de los silicatos de aluminio arriba definidos, contiene un componente tensioactivo de 1 parte en peso de agentes tensioac-  
10 tivos no iónicos y 0-3 partes en peso de agentes tensioactivos aniónicos, donde los agentes tensioactivos no iónicos representan una mezcla de distintos compuestos altamente etoxilados, que contienen un resto hidrocarburo alifático con 10-18 átomos de carbono, en el que por parte en peso de compuestos  
15 no iónicos con 8-20 restos de etilenglicoléter en la molécula están presentes 0,2-2 partes en peso de compuestos con 2-6 restos de etilenglicoléter en la molécula. Mediante la combinación de los silicatos de aluminio con el componente tensioac-  
20 tivo arriba descrito, se logra una mejor eliminación de la suciedad, especialmente en suciedades grasosas y oleinosas.

20 Como ya se ha indicado en la patente principal, la eliminación de la suciedad se mejora considerablemente si a la flota de tratamiento se le agrega una sustancia, que ejerza sobre el calcio existente en el agua como formador de dureza un efecto complejador y/o de precipitación. Se ha descu-  
25 bierto ahora que una serie de tales compuestos son adecuados en grado muy especial para el empleo en el procedimiento o bien en los agentes de la patente principal. Objeto de la invención es, por lo tanto, un ulterior desarrollo del procedimiento para el lavado y blanqueado de textiles mediante tra-  
30 tamiento de los mismos con una flota acuosa, que contiene sus

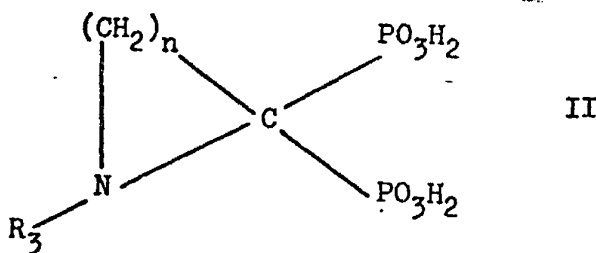


5 tancias capacitadas para ligar los formadores de dureza del agua, donde, según la patente principal, en la flota de tratamiento acuosa, están suspendidos compuestos que presentan una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sustancia activa anhídrido, finamente repartidos, insolubles en agua, en caso dado conteniendo agua ligada, de fórmula general



10 donde Cat significa un catión intercambiable por calcio, de la valencia n, x representa un número entre 0,7 y 1,5, Me significa boro o aluminio e y representa un número entre 0,8 y 6, preferentemente entre 1,3 y 4, y una sustancia de armazón orgánica, complejadora o bien precipitadora de calcio, y donde, en caso dado, la flota de tratamiento acuosa contiene además un componente tensioactivo; ésta se caracteriza porque como sustancia de armazón contiene uno de los compuestos siguientes, bien como ácido libre o como sal hidrosoluble capaz para ligar calcio:

A. Un ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico de fórmula



20 donde n representa 3-5 y R significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-3 átomos de carbono;





donde X significa H, OH, NH<sub>2</sub> o Cl e Y significa H o halógeno;

I. Un pirolisato de ácido cítrico. Todos los compuestos A - I son compuestos hidrosolubles y/o capacitados para la formación de sales hidrosolubles.

5            Los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos están descritos en la solicitud de patente alemana P 23 43 196.1 aún sin publicar. Se pueden obtener, como se menciona en patentes más antiguas, haciendo reaccionar lactamas, que corresponden a la fórmula indicada, donde, sin embargo, en lugar del grupo  
10 difosfonometileno se encuentra un grupo carbonilo, con trihaluros de fósforo o ácido fosforoso y trihaluros de fósforo, el producto de reacción se hidroliza y, en caso dado, se transforma en una sal hidrosoluble. Como ejemplos de este grupo de compuestos sean mencionados: ácido azacicloheptan-2,2-difosfónico,  
15 ácido azaciclopentan-2,2-difosfónico; ácido N-metilazaciclopentan-2,2-difosfónico y ácido azaciclohexan-2,2-difosfónico.

          Los ácidos aminofosfónicos cíclicos de fórmula general II se describen, en detalle, en la solicitud de patente  
20 alemana P 23 43 195.0, aún sin publicar; se pueden obtener según el procedimiento allí indicado, haciendo reaccionar derivados de ácido dicarboxílico de fórmula X - (CH)<sub>n</sub> - X, donde n = 1-4 y X = CN, COONH<sub>2</sub> o COONHR (R = resto alquilo con 1-4 átomos de carbono), con trihaluros de fósforo o ácido fosforoso y triha-  
25 luros de fósforo, el producto de reacción se hidroliza en forma ácida y, en caso dado, se transforma en una sal hidrosoluble. La reacción de los derivados de ácido dicarboxílico con los compuestos de fósforo se efectúa, en la mayoría de los casos, en proporción 1:2 a 1:6, preferentemente en proporción  
30 de 1:4. Algunos ejemplos de esta clase de compuestos son 2-hi



droxi-2,7-dioxo-3-amino-3-fosfono-1,2-azafosfacicloheptano;  
2-hidroxi-2-oxo-3-amino-3-fosfonil-5-oxo-1,2-azafosfaciclohep-  
tano; 2-hidroxi-2-oxo-3-amino-3-fosfonil-6-oxo-1,2-azafosfa-  
ciclohexano; 1-metil-2-hidroxi-2-oxo-3-metilamino-3-fosfonil-  
5 6-oxo-1,2-azafosfaciclohexano; 1-etil-2-hidroxi-2-oxo-3-etil-  
amino-3-fosfonil-6-oxo-1,2-azafosfaciclohexano; 1-butil-2-hi-  
droxi-2-oxo-3-butilamin-3-fosfonil-6-oxo-1,2-azafosfaciclo-  
hexano y 1-metil-2-hidroxi-2-oxo-3-metilamino-3-fosfonil-7-  
oxo-1,2-azafosfacicloheptano.

10 El ácido pirrolidon-5,5-difosfónico, así como sus  
derivados alquil-sustituídos en el átomo de nitrógeno, se des-  
criben en la solicitud de patente alemana P 23 43 147.2 aún  
sin publicar. La obtención se logra, por ejemplo, por reac-  
ción de derivados de ácido succínico, tales como diamida de  
15 ácido succínico, que, en caso dado, lleva en cada grupo amido  
un resto alquilo con 1-6 átomos de carbono, con trihaluros de  
fósforo o ácido fosforoso y trihaluros de fósforo y ulterior  
hidrólisis alcalina del producto de reacción. Además del com-  
puesto con R = H entran, especialmente, en consideración los  
20 derivados de metilo, etilo, propilo y butilo.

El copolímero de monoalcohol insaturado, esterifica-  
do con ácido maléico o anhídrido de ácido maléico, se deriva  
preferentemente de un alcohol primario simplemente insaturado  
con 3-4 átomos de carbono, especialmente de alcohol alílico,  
25 que está esterificado con un ácido carboxílico, de cadena rec-  
ta o de cadena ramificada, con 1-6 átomos de carbono en la m-  
olécula. El ácido carboxílico es especialmente ácido acético o  
ácido propiónico. Un producto preferente, el copolímero de  
acetato de alilo y anhídrido de ácido maléico, en proporción  
30 1:1, se puede obtener en el mercado. El producto presenta un



peso molecular en la zona entre 4.000 y 10.000, pero también son adecuados productos con mayores pesos moleculares.

5 El ácido poli-( $\alpha$ -hidroxiacrílico) se puede obtener de la firma Solvay & Cie., de Bruselas. Su obtención se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 161 727. El peso molecular del ácido poli-( $\alpha$ -hidroxiacrílico) se encuentra, por lo general, por encima de los 20.000 y, en especial, de 26.000. Se han acreditado especialmente los productos con pesos moleculares en la magnitud entre 100.000 a 10 140.000. También son adecuados los compuestos de mayor peso molecular hasta el límite de solubilidad en agua.

15 Como copolímeros de poliviniléter/anhídrido de ácido maléico (o bien ácido maléico) son adecuados los copolímeros, donde el grupo alquilo muestra 1-6 átomos de carbono. La proporción de monómeros asciende a 1:1. El peso molecular asciende como mínimo a unos 1.500, se encuentra, sin embargo, por lo general más alto y puede llegar al margen entre 100.000 y 2.500.000. Un producto preferente, que se encuentra en el mercado, es "Gantrez AN - 119" con un peso molecular medio de 20 250.000, que se vende por la firma GAF Corporation, New York, USA.

Representantes importantes de los compuestos de fórmula III se indican en los ejemplos (véase más abajo).

25 Bajo "pirolisato de ácido cítrico" se entiende un producto comercial de Citrex S. A., Bélgica (La Citrique Belga), que está en el mercado bajo el nombre "Citrex". Se trata aquí de un producto que se obtiene en la pirólisis de un ácido cítrico-sal alcalinotérrica, cuando la sal se obtiene a temperaturas en la zona entre unos 250°C - 400°C hasta aumentar la 30 alcalinidad titrable y ulterior hidrólisis de la sal bajo for



mación del ácido insaturado. El producto es posiblemente una mezcla de compuestos y presenta en promedio aproximadamente 4 o más grupos carboxilo por molécula. Especialmente adecuado y comprendido por la expresión "pirolisato de ácido cítrico" es un producto que se obtiene por adición de bisulfito al ácido obtenido como más arriba descrito.

Todos los compuestos empleados según el certificado de adición son, en forma anhídrido, cuerpos sólidos pero en la práctica se emplean frecuentemente con un cierto contenido en agua o en solución acuosa. Las indicaciones cuantitativas se refieren asimismo a los compuestos anhídrido.

Por lo general, se presentan los compuestos A-I en solución acuosa en forma ionizada; se emplean, en la mayoría de los casos, en forma de sus sales hidrosolubles. Como contra-iones se pueden presentar, por ejemplo, los cationes de los metales alcalinos, especialmente del sodio y potasio, pero también se pueden presentar como amonio y/o derivados amónicos orgánicos. Los cationes derivados de bases orgánicas, hidrosolubles, que entran en consideración, son, por ejemplo, aquéllos que se derivan 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.

La invención se refiere además a agentes adecuados para la realización del procedimiento, que se caracterizan porque contienen como mínimo, como sustancia de armazón, uno de los compuestos anteriormente mencionados.

El empleo de los compuestos anteriormente mencionados como formadores de complejo en el procedimiento o bien en los agentes de la patente principal, es de especial importan-



5      cia para los productos libres o bien pobres en fosfato. Según la invención, se pueden obtener agentes de lavado y de limpieza libres de fosfato excelentes. Siempre que éstos contengan aún compuestos fosforados, el contenido en fósforo estará, sin embargo, considerablemente reducido en comparación con los agentes de lavado fosfatados, hasta ahora empleados. La eliminación aporta, por lo tanto, una contribución a resolver el así llamado problema de fosfato, originado por un exceso de fosfato especialmente en las aguas tranquilas.

10                   Preferentemente contienen los agentes de la presente invención, como mínimo un agente tensioactivo. La composición típica de agentes de lavado de textiles a emplear a temperaturas en la zona entre 50 y 100°C, se encuentra dentro del margen de la siguiente receta:

- 15      5 - 40, especialmente 5-30 % de agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y/o zwitteriónicos,  
5 - 70 % de silicatos de aluminio  
2 - 45 % de los compuestos ligadores de calcio a emplear según la presente invención
- 20      0 - 50 % de alcalis de lavado no capacitados para la formación de complejos (= sustancias de armazón alcalinas)  
0 - 50 % de agentes de blanqueo así como otros aditivos, en la mayoría de los casos, presentes en cantidades reducidas en los agentes para el lavado de textiles.

25                   En los silicatos de aluminio descritos, se trata de productos obtenidos sintéticamente, que se pueden obtener en forma sencilla, 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 partida o hacer reaccionar un componen

30



te presente en estado sólido con el otro componente presente en estado líquido, como solución acuosa. Mediante mezcla de ambos componentes presentes en estado sólido, se obtienen, en presencia de agua, preferentemente bajo desmenuzación de la mezcla, los silicatos de aluminio deseados.

Los productos, que contienen agua, así obtenidos, son, por lo pronto, amorfos a los rayos X; se pueden envejecer o bien transformar en estado cristalino por calentamiento a temperaturas de 50-200°C en presencia de agua. El silicato de aluminio amorfo o cristalino, que se obtiene como suspensión acuosa, se puede separar por filtración de la solución acuosa que queda y secar a temperaturas de, por ejemplo, 50-400°C. Según las condiciones de secado, contiene el producto más o menos agua ligada. Los contenidos en AS de los silicatos de aluminio se determinan calentando durante una hora a 800°C.

Tales temperaturas de secado altas no son recomendables en los silicatos de aluminio a emplear según la presente invención. Es una ventaja especial de que los productos secados a temperaturas considerablemente más bajas de, por ejemplo, 80-200°C hasta retirar el agua líquida adherente, sean utilizables para los fines de la presente invención. Los silicatos de aluminio así obtenidos, que contienen cantidades alternantes de agua ligada, se obtienen, después de desmenuzar la torta de filtrado secada, como un polvo fino, cuyo tamaño de partícula 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 0,1µ. Aquí se ha de tener en consideración que las partículas primarias pueden estar aglomeradas a estructuras mayores. Es, sin más, posible obtener productos con tamaños de partícula



la primarios en la zona de 30-1  $\mu$ .

Con especial ventaja se emplean silicatos de aluminio que, como mínimo en un 80 % en peso, se componen de partículas con un tamaño de 10-0,01  $\mu$ , preferentemente de 8 a 0,1  $\mu$ .

5 Preferentemente estos silicatos de aluminio no contienen partículas primarias o bien secundarias superiores a 30  $\mu$ . Siempre que se trate aquí de productos cristalinos, éstos se denominarán, para mayor sencillez, como "microcristalinos".

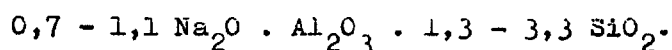
10 Para que se desarrollen tamaños de partícula más pequeños, pueden contribuir ya las condiciones de precipitación sometiendo las soluciones de aluminato y de silicato mezcladas entre sí, que también se pueden introducir simultáneamente en el recipiente de reacción, a elevadas fuerzas de cizallamiento. Si se emplean los silicatos de aluminio cristalizados, utilizados con preferencia según la presente invención, 15 entonces se evita el desarrollo de cristales grandes, en caso dado entrelazados entre sí, mediante una lenta agitación de la masa cristalizante.

20 Sin embargo, al secar se puede presentar una aglomeración indeseada de partículas cristalinas, por lo que se recomienda eliminar estas partículas secundarias en forma adecuada, por ejemplo, por aventado. También se pueden emplear los silicatos de aluminio, que se obtienen en estado más basto, y que han sido molturados a la granulometría deseada. Para 25 ello son adecuados, por ejemplo, molinos y/o separadores de viento o bien sus combinaciones. Estos últimos se describen, por ejemplo, en Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie" tomo 1, 1951, páginas 632-634.

30 Además del tamaño de partícula de los silicatos de aluminio, puede influenciar también su capacidad ligadora de



5 calcio el estado de envejecimiento o bien de cristalización de los silicatos de aluminio; se emplean preferentemente productos con una capacidad ligadora de calcio en la zona entre 100 y 200 mg de CaO/g de AS; de éstos, a su vez, con preferencia los tipos cristalinos. Una capacidad ligadora de calcio en la zona indicada se encuentra, ante todo, en los compuestos de la composición:



10 Esta fórmula de sumas comprende dos tipos distintos de silicatos de aluminio cristalinos o bien de sus productos previos amorfos a los rayos X. Estos dos tipos se diferencian por su estructura de cristal (apreciable en el diagrama de difracción de rayos X) y por sus composiciones. Estas son:

- 15 α) 0,7 - 1,1  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$   
β) 0,7 - 1,1  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4 - 3,3 \text{ SiO}_2$

También al emplear silicatos de aluminio con una capacidad ligadora de calcio menos alta, se logra una mejora considerable de los productos o bien del resultado de lavado por los compuestos empleados según la presente invención.

20 También los productos que, directamente después de la precipitación, aún están húmedos o hasta se encuentran en suspensión, pueden ser ventajosos para los fines de la presente invención; se puede emplear, por ejemplo

- 25 a) una suspensión aún fluida del silicato de aluminio en la lejía, en la que se encuentra hacia finales del proceso de obtención,  
b) un silicato de aluminio, del que la lejía madre ha sido



parcialmente separada,

c) una suspensión del silicato de aluminio en agua, aún fluida, tal y como se obtiene después de la extracción por lavado parcial o total de la lejía madre, o

5 d) un silicato de aluminio, del que el agua de lavado ha sido parcialmente separada.

Lo dicho anteriormente con respecto al tamaño de partículas primarias, vale, en forma correspondiente, para los silicatos de aluminio aún húmedos o bien presentes en suspensión, o como pasta.

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 de lavado o de limpieza óptimos se recomienda, especialmente con sustratos muy ensuciados, emplear un cierto exceso de silicatos de aluminio para ligar también los formadores de durezas 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.

Preferentemente se emplean reducidas cantidades adicionales de, por ejemplo, 0,05-2 g/l de los compuestos a emplear según la presente invención para acelerar o bien para



mejorar apreciablemente la eliminación de las suciedades. En especial, se trabaja con cantidades adicionales de 0,1 a 1 g/l. También se pueden emplear cantidades considerablemente mayores, pero al emplear agentes complejadores o bien precipitadores que contienen fósforo, se seleccionarán las 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. Con mayor parte de compuestos a emplear según la presente invención más reducida puede ser, en forma correspondiente, la proporción de los silicatos en la flota de lavado.

Mediante el empleo de los silicatos de aluminio arriba descritos junto con los compuestos a emplear según la presente invención, es, sin más, posible, también al emplear compuestos que contienen fósforo, mantener el contenido en fósforo en las flotas de tratamiento en un máximo de 0,6 g/l, preferentemente en un máximo de 0,3 g/l de fósforo orgánico y/o inorgánicamente ligado. Pero también se puede trabajar con buen resultado en forma totalmente libre de fósforo.

El procedimiento de la presente invención, que trabaja empleando silicatos de aluminio sintéticos, preferentemente cristalinos, es adecuado para el lavado 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 y sintético. Entre éstas 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, poliurea



5 tano, cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilideno. Los  
agentes de lavado de la presente invención (véase más abajo)  
se pueden emplear también para el lavado de los textiles de  
tejidos mixtos de fibras sintéticas y algodón denominados  
"de fácil cuidado", ocasionalmente también como "libres de  
plancha".

10 Al lavar y limpiar tales sustratos según el proce-  
dimiento reivindicado, se puede mejorar el efecto de lavado  
mediante los componentes usuales en tales flotas de tratamien-  
to. Entre éstos se encuentran especialmente los agentes ten-  
sioactivos, los estabilizadores o inhibidores de la clase de  
los tensioactivos o no tensioactivos, reblandecedores de tex-  
tiles, agentes de blanqueo de efecto químico así como estabi-  
lizadores y/o activadores para éstos, portadores de la sucie-  
15 dad, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales,  
enzimas, blanqueadores, colorantes y odorantes, etc.

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

20 0 - 2,5 g/l de agentes tensioactivos,  
0 - 0,4 g/l de oxígeno activo o bien cantidades equivalentes  
de cloro activo.

25 Bajo "oxígeno activo" o bien "cloro activo" se en-  
tienden aquí compuestos blanqueantes con enlace oxígeno-oxí-  
geno o bien con contenido en cloro, refiriéndose la indicación  
cuantitativa puramente en forma calculada al oxígeno o bien  
cloro.

30 El pH de las flotas de tratamiento se puede encon-  
trar, según el sustrato a lavar, en la zona de 6-13, preferen-  
temente en la zona de 8,5-12.



Mediante la introducción de los agentes de la presente invención en agua, se forman las flotas de lavado para textiles a emplear según la presente invención. Las indicaciones sobre las proporciones cuantitativas y la constitución de los compuestos presentes en las flotas de tratamiento, valen, en forma correspondiente, también para los agentes de la presente invención.

La cantidad de los compuestos del tipo de ácido fosfónico presentes en los agentes de la presente invención, no será preferentemente superior al que corresponde a un contenido total de fósforo en el agente de un 6 %, preferentemente de un 3 %. Los porcentajes indicados son por cientos en peso. Se refieren fundamentalmente, siempre que no se indique otra cosa, a las sustancias anhídros.

Los compuestos ligadores de complejos y/o precipitadores de calcio empleados según la presente invención, se encuentran en los agentes de la presente invención preferentemente en cantidades de un 2-15 %. Sin embargo, también se pueden emplear en cantidades inferiores, por ejemplo, de un 1 %, o en cantidades mayores, por ejemplo, de un 15-30 %. La proporción en peso de las sustancias empleadas según la presente invención y los silicatos de fórmula I, se encuentra frecuentemente en 1:8 a 2:1.

El contenido en silicato de aluminio de tales agentes se puede encontrar en la zona de 2-95 % en peso, por lo general se encuentra entre un 5 y 95 % en peso, pudiendo ser preferentes, según la clase y cantidad de los compuestos empleados según la presente invención, contenidos de silicato de aluminio relativamente bajos (por ejemplo, de 5-15 %) o relativamente altos (por ejemplo, de 15-60 %).



Como agentes tensioactivos se emplean preferentemente las combinaciones de agentes tensioactivos según la solicitud de patente austríaca 4484/73, que se presentan como compuestos de baja o de alta etoxilación, en caso dado en conjunto con agentes tensioactivos aniónicos. Los agentes tensioactivos no iónicos a emplear, por lo tanto, son productos de adición de 2-6 o bien 8-18 moles de óxido etilénico a 1 mol de alcohol graso, alquifenol, ácido graso, amina grasa, amida de ácido graso, o alcansulfonamida. Especialmente importantes son los tensioactivos no iónicos puramente alifáticos, derivados, por ejemplo, de alcoholes grasos de coco o de sebo o de alcohol oleílico o de alcoholes secundarios con 8-18, preferentemente 12-18 átomos de carbono.

Como agentes tensioactivos no iónicos se pueden emplear también los productos de adición de óxido etilénico a alcandioles vecinales en posición final o interior, seleccionándose preferentemente aquéllos con 2-4 o bien 8-14 restos de etilenglicoléter.

En los agentes de la presente invención se pueden presentar también ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y ácidos sulfocarboxílicos orgánicos, no capilaractivos, conteniendo 1-8 átomos de carbono; entre éstos se encuentran, por ejemplo, las sales hidrosolubles del ácido bencénico, toluénico o xilénico, las sales hidrosolubles del ácido sulfoacético, ácido sulfobenzóico o de ácidos sulfodicarboxílicos.

Preferentemente se emplean, en el procedimiento de la invención, o bien en los agentes de la presente invención, alcalis de lavado. Estos ascienden entonces, en la mayoría de los casos, a un 2-35 % de la totalidad del agente. Bajo la expresión "alcalis de lavado" se entienden especialmente los



carbonatos, dicarbonatos, boratos y silicatos de los metales alcalinos, preferentemente del sodio. Alcalis de lavado especialmente importantes son la sosa y el silicato sódico, que frecuentemente se emplean conjuntamente. Los silicatos alcalinos muestran, en la mayoría de los casos, proporciones de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en la zona entre 0,66:1 a 4:1, dándose preferencia a proporciones entre 2,3:1 y 3,45:1. Cuál de las proporciones de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ha de tener preferencia en detalle depende también de la magnitud de la aportación deseada del silicato alcalino a la alcalinidad del agente de lavado o bien de la flota. Por lo tanto, pueden ser especialmente convenientes también proporciones en la zona entre 1:1 y 2,3:1.

Con respecto al empleo en los agentes de la presente invención y en el procedimiento de la presente invención de agentes tensioactivos adecuados, inhibidores de la espuma, estabilizadores de la espuma, blanqueadores y estabilizadores y/o activadores para éstos, portadores de suciedad, enzimas y blanqueadores, se hace referencia a la patente principal, donde se tienen en detallada consideración las clases de compuestos anteriormente mencionados. En la patente principal se hallan además ulteriores indicaciones sobre los silicatos de aluminio a emplear así como ulteriores detalles que valen también para el procedimiento y los agentes de la presente invención.

De especial interés práctico son los agentes de la presente invención de constitución pulverulenta hasta granulada, que se pueden obtener según todos los procedimientos conocidos en la industria. Para facilitar la confección y la manipulación de los productos, puede ser conveniente emplear los compuestos de fórmula I en forma de aglomerados. Aquí es,



por lo general, conveniente si estos aglomerados durante el uso se descomponen, formándose de nuevo partículas primarias. También con respecto a la obtención de los agentes de la presente invención, se hace referencia a la patente principal.

5 Ejemplos

Se describe primeramente la obtención de un silicato de aluminio terminado de formar, adecuado para los fines de la invención, y para lo cual no se solicita protección. Se trata aquí de un producto microcristalino. Ulteriores ejemplos para la obtención de silicatos de aluminio adecuados figuran en el patente principal. Los silicatos de aluminio allí descritos se pueden emplear en igual forma según la presente invención como el silicato de aluminio tratado a continuación con más detalle:

15 En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcló la solución de aluminato diluida 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. El contenido en agua se determinó calentando el producto durante una hora a 20 800°C.

Después de agitar fuertemente durante 10 minutos con un agitador intenso de altas revoluciones (10 000 rpm; 25 fabricación "Ultraturrax" de la firma Janke & Kunkel, IKA-Werk, Stauffen/Breisgau, República Federal Alemana) se trasladó la suspensión del producto de precipitación amorfo a un recipiente cristalizador, donde se evitó el desarrollo de cristales grandes mediante agitación de la suspensión. Después de separar la leña por succión de la pasta de cristal y 30



lavar ulteriormente con agua desionizada hasta que el agua de lavado saliente mostrase un pH de aproximadamente 10, se secó el residuo de filtración, después se molturó en un molino de bolas. La granulometría se determinó con ayuda de una cáscula de sedimentación.

5

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio (Ia)

10	Precipitación:	2,985 kg de solución de alu- minato de la composi- ción 17,7 % de Na <sub>2</sub> O, 15,8 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 66,6 % de H <sub>2</sub> O 0,15 kg de sosa caústica 9,420 kg de agua 2,445 kg de una solución de silicato sódico al 25,8 % preparada de silicato comercial y ácido silícico fácil- mente soluble en alcali de la composición 1 Na <sub>2</sub> O . 6,0 SiO <sub>2</sub>
15		
20	Cristalización:	6 horas a 90°C
	Secado:	24 horas a 100°C
25	Composición:	0,9 Na <sub>2</sub> O . 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2,04 SiO <sub>2</sub> . 4,3 H <sub>2</sub> O (= 21,6 % de H <sub>2</sub> O)
	Grado de cristalización:	totalmente cristalino
	Capacidad ligadora de calcio:	170 mg de CaO/g de AS.



La distribución de la granulometría determinada por análisis de sedimentación, se encontró dentro del margen siguiente:

> 40  $\mu$  = 0 % Máximo de la curva de distribución de tamaños de partícula 3-6  $\mu$   
5 < 10  $\mu$  = 85 - 95 %  
< 8  $\mu$  = 50 - 85 %

10 El grado de cristalización de un silicato de aluminio se puede determinar de la intensidad de las líneas de interferencia de un diagrama de difracción de rayos X del producto en cuestión en comparación con los diagramas correspondientes de productos amorfos a los rayos X o bien totalmente cristalizados.

Todos los porcentajes indicados son % en peso.

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

1 litro de una solución acuosa conteniendo 0,594 g de  $\text{CaCl}_2$  (= 300 mg de  $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ$  dH (dureza alemana)) y ajustando con NaOH diluido a un pH de 10, se mezcla con 1 g de silicato de aluminio (referido a AS). Después, se agita la suspensión durante 15 minutos a una temperatura de  $22^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Después de separar por filtración el silicato de aluminio se determina la dureza restante x del filtrado. De esto se calcula la capacidad de ligar calcio en mg de  $\text{CaO}/\text{g}$  de AS según la fórmula:  $(30 - x) \cdot 10$ .  
25 (AS = sustancia activa).

Los componentes salinos contenidos en los ejemplos de los agentes de lavado o auxiliares de lavado, agentes tensioactivos salinos, otras sales orgánicas así como sales inorgánicas, se presentaron como sales sódicas, siempre que no se indique expresamente otra cosa. En especial, se emplearon to-

30



dos los compuestos formulados a continuación como ácidos libres en forma de sus sales sódicas. Las denominaciones o bien abreviaciones empleadas significan:

5 "ABS" la sal de un ácido alquilbencenosulfónico, obtenida por condensación de olefinas de cadena recta con benceno y sulfonación del alquilbenceno, así formado, con 10-15, preferentemente 11-13 átomos de carbono en la cadena alquilo;

10 "Fs-éster sulfonato" un sulfonato obtenido del éster metílico de un ácido graso de sebo endurecido por sulfonación con  $SO_3$ ;

15 "Sulfonato de olefina" un sulfonato obtenido de mezclas de olefinas de cadenas rectas en posición interior, con 12-16 átomos de carbono, por sulfonación con  $SO_3$  e hidrólisis del producto de sulfonación con lejía, que esencialmente se compone de alquensulfonato y oxialcansulfonato, además, sin embargo, también reducidas cantidades de disulfonatos;

20 "OA + x EO" o bien "TA + x EO" los productos de adición de óxido etilénico (EO) a alcohol oleílico industrial (OA) o bien a alcohol graso de sebo (TA) (índice de iodo = 0,5), caracterizando las indicaciones numerales para x la cantidad molar de óxido etilénico adosada a 1 mol de alcohol;

"TA-sulfato" la sal de un alcohol graso sulfatado, esencialmente saturado, obtenido por reducción de ácido graso de sebo;

25 "CMC" la sal de la celulosa carboximetilica;

"Perborato" un producto conteniendo aproximadamente un 10 % de oxígeno activo de la composición aproximada  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$ ;

"Inhibidor de espuma" una aminotriazina N-alquilada



de la reacción de cloruro cianúrico con mono- o bien dialquil amina con 8-18 átomos de carbono en el resto alquilo;

5 "Silicato de aluminio" un silicato de aluminio microcristalino, obtenido como anteriormente descrito, refiriéndose las indicaciones de por cientos a la proporción en peso de la sustancia activa anhídrico;

"NA-silicato" un silicato sódico con una proporción en peso de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,35:1;

10 "Jabón  $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$ " ó bien "jabón  $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ " las sales de ácidos grasos con el número de átomos de carbono indicados;

"EDTA" la sal del ácido etilendiamintetraacético;

"PHAS" la sal del ácido poli-( -hidroxiacrílico)

Fabricante: Solvay & Cie., Bélgica; peso molecular en la magnitud entre 100.000 - 150.000;

15 "Pirolisato de ácido cítrico" un producto de pirólisis del ácido cítrico con un promedio de cuatro grupos carboxilo en forma del producto de pirólisis, obtenido como arriba descrito y reaccionado con bisulfito sódico. Fabricante: Citrex S.A. Bélgica;

20 "Acetato de alilo/MSA" un copolímero lineal 1:1 de acetato de alilo y anhídrido de ácido maléico, estando hidrolizados los grupos de anhídrido de ácido maléico. Peso molecular en la zona de 4.000 - 10.000.

25 "Vinilmetiléter/MSA" un copolímero, en el cual están presentes el vinilmetiléter y las unidades de ácido maléico hidrolizadas en proporción 1:1. Peso molecular 250.000.

Siguen ahora algunos ejemplos de recetas para los agentes de lavado de la presente invención.



Componentes		Ejemplo 1	
5	Jabón C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>	3,0	
	CA + 5 EO	3,0	
	Oxoaiconol C <sub>12-15</sub> + 7 EO	8,0	
	CMC	1,5	
	EDTA	0,2	
	Mg SiO <sub>3</sub>	1,5	
	Blanqueador óptico	0,3	
	Silicato de aluminio	30,0	
	10 Silicato sódico	4,0	
	Pirolisato de ácido cítrico	10,0	
Resto Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O			
Componentes		Ejemplos	
		2	3
15	Olefinsulfonato	8,0	5,0
	TA-sulfato		2,0
	Jabón C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	2,0	2,5
	CA + 10 EO		4,0
	CMC	1,5	1,5
	EDTA	0,2	0,2
	20 Mg SiO <sub>3</sub>	1,5	1,5
	Blanqueador óptico	0,3	0,15
	Inhibidor de espuma	1,0	1,0
	Perborato	30,0	25,0
25	Silicato de aluminio	27,0	20,0
	Sosa	7,0	10,0
	Na-silicato	7,0	10,0
	Vinilmetiléter/MSA	10,0	
	Pirolisato de ácido cítrico		8,0
Resto Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O			



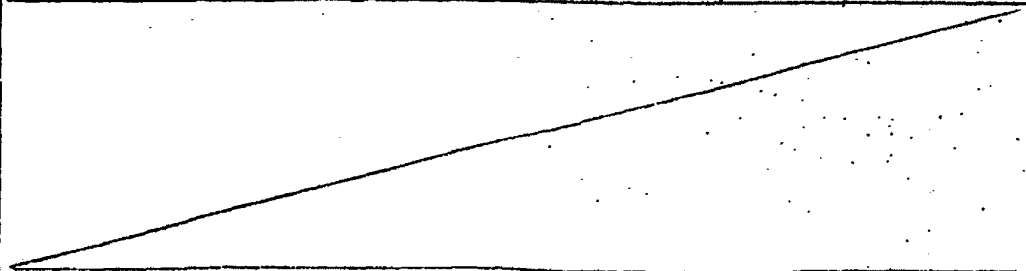
En lugar de vinilmetiléter/MSA se pudo emplear también, con igual éxito, acetato de alilo/MSA.

	Componentes	Ejemplos			
		4	5	6	7
	ABS	8,0			
5	Olefinsulfonato		8,0		
	Fs-estersulfonato			7,0	
	Jabón C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>	4,0			3,0
	Jabón C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>		2,0	3,0	
	TA + 5 EO	1,5			
10	TA + 14 EO	2,5			
	OA + 5 EO				3,0
	Oxوالcohol C <sub>12-15</sub> + 7 EO		3,0	3,0	8,0
	CMC	1,5	1,5	1,5	1,5
	EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2
15	Mg SiO <sub>3</sub>	1,5	1,5	1,5	1,5
	Blanqueador óptico	0,15	0,3	0,15	0,3
	Inhibidor de espuma		1,0	0,5	
	Ferborato	25,0	30,0	20,0	
	Silicato de aluminio	25,0	30,0	15,0	8,0
20	Sosa		7,0	15,0	12,0
	Na-silicato	15,0	7,0	2,5	13,0
	ácido 1-hidroxi-1-fenilmetan-difosfónico	6,0			
25	ácido 1-amino-p-clorofenilmetandifosfónico		4,0		
	ácido 3-amino-1-hidroxi propan-1,1-difosfónico			4,0	
30	2-hidroxi-2,7-dioxo-3-amino-3-fosfono-1,2-azafosfacicloheptano				10,0
	Resto Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + agua				



En lugar de 2-hidroxi-2,7-dioxo-3-amino-3-fosfono-1,2-azafosfacicloheptano se emplearon también, en igual cantidad en peso, ácido azacicloheptan-2,2-difosfónico o bien ácido pirrolidon-2,2-difosfónico, en lugar de ácido 1-hidroxi-1-fenilmetandifosfónico también ácido 1-hidroxi-p-clorofenilmetandifosfónico, en lugar de ácido 1-amino-p-clorofenilmetandifosfónico también ácido 1-amino-1-fenilmetandifosfónico.

Componentes	Ejemplos	
	8	9
10 Jabón C <sub>12-22</sub>	2,0	3,0
TA + 5 EO	3,0	
TA + 14 EO	7,0	
OA + 5 EO		3,0
Oxalcohol C <sub>12-15</sub> + 7 EO		8,0
15 OmC	1,5	1,5
EDTA	0,2	0,2
Mg SiO <sub>3</sub>	1,5	1,5
Blanqueador óptico	0,25	0,3
Perborato	30,0	
20 Silicato de aluminio	15,0	6,0
Sosa	20,0	12,0
Na-silicato	15,0	13,0
Vinilmetiléter/MSA		12,0
PHAS	15,0	
25 Resto Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O		





Componentes	Ejemplos	
	10	11
ABS		8,0
Olefinsulfonato	8,0	
Jabón C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>		4,0
5 Jabón C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	2,0	
PA + 14 EO		3,0
Oxoalcohol C <sub>12-15</sub> + 7 EO	3,0	
CMC	1,5	1,5
EDTA	0,2	0,2
10 Mg SiO <sub>3</sub>	1,5	1,5
Blanqueador óptico	0,3	0,15
Inhibidor de espuma	1,0	0,4
Perborato	30,0	25,0
Silicato de aluminio	30,0	25,0
15 Na-silicato	3,0	15,0
Pirolisato de ácido cítrico	10,0	7,0
Resto Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O		



Componentes		Ejemplo 12
	Jabón C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>	2,0
	TA + 5 EO	3,0
	TA + 14 EO	7,0
5	CMC	1,5
	EDTA	0,2
	Mg SiO <sub>3</sub>	1,5
	Blanqueador óptico	0,25
	Perborato	20,0
10	Silicato de aluminio	15,0
	Sosa	20,0
	Na-silicato	15,0
	ácido 1-cloro-1-fenilmetandifosfónico	8,0
15	Resto Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	

En los ejemplos 4, 8 y 12 se han reunido las combinaciones de los componentes A, B y C con las combinaciones de agentes tensioactivos especialmente ventajosas, en las cuales compuestos no iónicos con 8-20 restos de etilenglicol en la molécula se combinan con compuestos no iónicos, que presentan 2-6 restos de etilenglicoléter por molécula, presentándose adicionalmente a los compuestos no iónicos, en caso dado, agentes tensioactivos aniónicos.

La mayoría de las recetas indicadas, todas aquellas que presentan un contenido en perborato, están previstas principalmente para su empleo como así llamado agente de lavado completo para el lavado por hervor (unos 95°C), mientras las



5

10

15

20

25

recetas sin perborato se refiere especialmente al lavado a temperaturas medias, tales como, por ejemplo, a 60°C. Naturalmente se pueden emplear, sin embargo, los agentes de lavado del grupo mencionado en primer lugar, también con buen éxito a temperaturas más altas, o también como agentes para el lavado de ropa fina. Los agentes para el lavado de ropa fina de la presente invención presentan, sin embargo, dentro del margen de la invención, proporciones de agentes tensioactivos más altos que los agentes de lavado completo descritos en los ejemplos.

Como los agentes de lavado se pueden obtener según procedimientos arbitrarios conocidos en la industria, se puede prescindir de una descripción detallada de su obtención.

N O T A  
=====

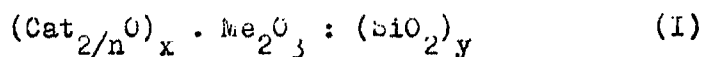
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Austria, bajo el número A 8001/74, de fecha 4 de Octubre de 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 3er. Certificado de Adición en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 425.203, presentada el 10 de Abril de 1.974, por PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO Y LIMPIADO DE SUPERFICIES DE MATERIALES SOLIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

*[Handwritten signature]*  
30

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente

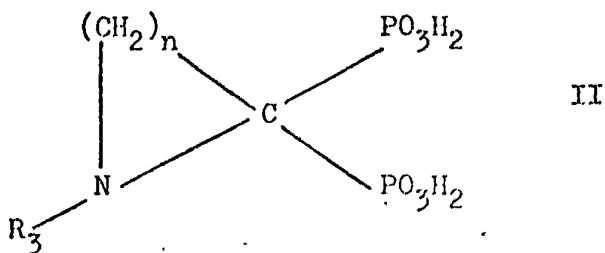


principal nº 425.203, por procedimiento para el lavado y  
 limpiado de superficies de materiales sólidos, mediante trata-  
 miento de los mismos con una flota acuosa, que contiene sustan-  
 cias capacitadas para ligar los formadores de dureza del agua,  
 5 donde, según la patente principal, en la flota de tratamiento  
 acuosa, están contenidos compuestos que presentan una capaci-  
 dad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g de sus-  
 tancia activa anhídrido (= AS), finamente repartidos, insolu-  
 bles en agua, en caso dado conteniendo agua ligada, de la fór-  
 10 mula general



donde Cat significa un catión intercambiable por calcio de la  
 valencia n, x representa un número de 0,7-1,5, Me significa  
 boro o aluminio e y significa un número entre 0,8 y 6, prefe-  
 15 rentemente entre 1,3 y 4, y que contiene una sustancia de ar-  
 mazón orgánica, complejadora o bien precipitadora de calcio,  
 y donde, en caso dado, la flota de tratamiento acuosa contie-  
 ne, además, un componente tensioactivo, caracterizadas porque  
 como sustancia de armazón se incorpora uno de los siguientes  
 20 compuestos como ácido libre o como sal hidrosoluble con capa-  
 cidad ligadora de calcio:

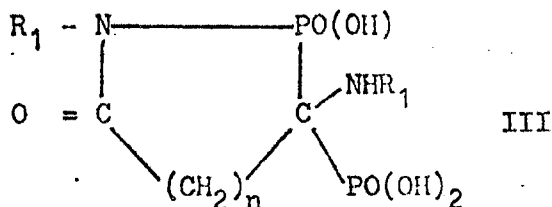
A. Un ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico de fórmula





donde n representa 3-5 y R significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-3 átomos de carbono;

B. Un ácido aminofosfónico cíclico de fórmula general



5 donde R significa un resto alquilo con 1-6 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno y n representa un número de 1 a 3;

C. Un ácido pirrolidon-5,5-difosfónico, donde el átomo de hidrógeno en el nitrógeno puede estar sustituido por un resto alquilo con 1-6 átomos de carbono;

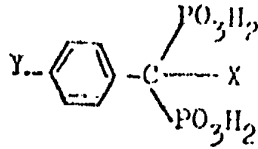
10 D. Un copolímero de un monoalcohol simplemente insaturado con un ácido carboxílico con ácido maléico o anhídrido de ácido maléico en proporción de 1:1, donde las unidades anhídrido pueden estar total o parcialmente hidrolizadas;

15 E. Acido poli-( $\alpha$ -hidroxiacrílico) con un peso molecular de como mínimo 20.000;

F. Un copolímero de un polivinilalquiléter y ácido maléico o anhídrido de ácido maléico, donde el resto alquilo contiene 1-6 átomos de carbono y las unidades anhídrido están total o parcialmente hidrolizadas;

20 G. Acido 3-amino-1-hidroxiopropan-1,1-difosfónico

H. Un ácido fosfónico de fórmula general



IV

donde X significa H, OH, NH<sub>2</sub> o Cl e y significa H o halógeno;  
I. Un pirolisato de ácido cítrico o una sal hidrosoluble de uno de los compuestos A-k arriba mencionados.

5

2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 425.203, presentada el 10 de abril de 1.974, por procedimiento para el lavado y limpiado de superficies de materiales sólidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

- 3 OCT. 1975

Madrid,

HENKEL & CIE GmbH.

J. GOMEZ ACEBAY Y MOBET

p. p. Firmador L. Gasta Foruñados