

441.636

PATENTE DE INVENCION

ES 4985.

Int. Cl. <sup>2</sup> :	C11D

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO  
Y DE LIMPIEZA PULVERULENTOS FLUIBLES.

-----

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

-----

Uno de los problemas más actuales en la industria  
de los agentes de lavado y de limpieza es la sustitución  
parcial o total de los fosfatos ligadores, en forma compleja,  
de calcio, hasta ahora utilizados, por otras sustancias con  
5 propiedades comparables. En una solicitud de patente ante-

rior, (425 203), se describen agentes de lavado y de limpieza que contienen compuestos capacitados para ligar calcio, finamente repartidos, preferentemente conteniendo agua ligada, insolubles en agua de fórmula general

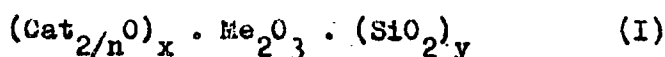


donde Cat significa un catión intercambiable por calcio de la valencia n, x significa un número entre 0,7 y 1,5, Me significa boro o aluminio e y significa un número entre 0,8 y 6, preferentemente entre 1,3 y 4. Mediante el empleo de los compuestos arriba mencionados se logra prescindir total o parcialmente de los fosfatos ligadores en forma compleja del calcio, hasta ahora empleados en los agentes de lavado y de limpieza.

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

20 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de agentes de lavado y de limpieza pulverulentos, fluibles, que contienen

A) compuestos capacitados para ligar calcio, finamente repartidos, preferentemente conteniendo agua ligada, insolubles en agua, de fórmula general I



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, y además conteniendo

B) jabón,

5 y, además, conteniendo agentes tensioactivos que no pertenecen a B), sustancias de armazón, así como ulteriores componentes presentes en los agentes de lavado y de limpieza, en la mayoría de los casos, en reducida cantidad, y de como mínimo  
10 dos productos individuales pulverulentos, de distinta composición, donde uno de ellos es un producto obtenido por secado, por pulverización de un preparado acuoso de una parte de los componentes del agente a preparar, que - referido a los componentes anhídros, en comparación con la composición del agente a preparar en su totalidad - está enriquecido con silicato de  
15 aluminio pero empobrecido en jabón, y donde los demás componentes presentes como uno o varios ulteriores productos individuales pulverulentos del agente a preparar en su totalidad, están correspondientemente empobrecidos en silicato de aluminio y correspondientemente enriquecidos en jabón.

20 Preferentemente contiene el producto de pulverización enriquecido en silicato de aluminio como mínimo un 60 % en peso del total de silicato de aluminio presente, mientras preferentemente como mínimo un 60 % del jabón se encuentra en los demás componentes pulverulentos del medio enriquecidos en  
25 jabón.

La composición de los productos se encuentra, por lo general, dentro del margen de la siguiente receta:

5 - 30 % en peso de agentes tensioactivos no jabonosos aniónicos y/o no iónicos y/o zwitteriónicos, incluyendo  
30 2,5 - 10 % en peso de jabón,

- 5 - 50 % en peso de silicatos de aluminio,  
15 - 90 % en peso de sustancias de armazón formadoras de complejo y/o no formadoras de complejo así como, en caso dado, ulteriores aditivos, en la mayoría de los casos, en reducida cantidad en tales productos,  
0 - 40 % en peso de agente de blanqueo.

Los agentes anteriormente descritos se obtienen según un procedimiento, que se caracteriza porque un preparado acuoso (Slurry), referido a los componentes anhídros enriquecidos en el componente A), pero empobrecido en el componente B), de los componentes del agente a preparar por secado por pulverización se transforma en un producto fluible y éste se mezcla con el resto pulverulento de los componentes correspondientemente empobrecidos en A) y enriquecidos en B) del agente a preparar.

Si aquí se habla de un preparado acuoso enriquecido en el componente A), se ha de entender un preparado acuoso, en el cual la proporción del componente A), referido al peso total de los componentes anhídros de este preparado acuoso, es mayor que la proporción del componente A) en total en los componentes anhídros totales del producto a obtener. En forma correspondiente, un preparado estará empobrecido en el componente B) cuando la proporción de B), referido al peso total de este preparado es inferior a la proporción del componente B) en total existente en la totalidad de los componentes anhídros del agente a preparar. Lo mismo vale, en forma correspondiente, para el enriquecimiento de los componentes residuales del agente a preparar. Aquí, se entienden bajo la expresión "componentes residuales" todos los componentes anhídros del agente a preparar con excepción de los componentes del producto de

pulverización enriquecido en silicato de aluminio. Los componentes residuales en total empobrecidos en silicato de aluminio y enriquecidos en jabón se pueden componer, por lo tanto, también de varios componentes individuales pulverulentos, donde entonces, en caso dado, en una parte de estos componentes individuales está el jabón especialmente enriquecido, mientras que en la ulterior parte de estos componentes individuales pulverulentos éste está menos representado o falta totalmente.

El catión existente en los silicatos de aluminio a elaborar según la presente invención, es preferentemente sodio; pero también puede estar sustituido por hidrógeno, litio, potasio, amonio o magnesio, así como por los cationes de bases orgánicas hidrosolubles, 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 como máximo 3 átomos de carbono por resto alquilo.

En los silicatos de aluminio descritos se trata de productos obtenidos por vía sintética, que en forma sencilla se pueden obtener 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 un componente presente en estado sólido con el otro componente presente en solución acuosa. También 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 mediante calenta-

miento a temperaturas de 50 - 200°C en presencia de agua. El silicato de aluminio amorfo o cristalino que en su obtención se obtiene como suspensión acuosa se puede separar por filtración de la solución acuosa restante 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 mediante calentamiento durante una hora a 800°C. (Sustancia activa = AS).

Tales temperaturas de secado o bien de deshidratación 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 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 0,1 μ. 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 primaria en la zona entre 30 y 1 μ.

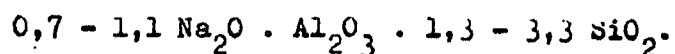
Con especial ventaja se emplean silicatos de aluminio, que como mínimo en un 80 % en peso se componen de partículas con un tamaño de 10 - 0,01 μ, preferentemente de 8 a 0,1 μ. Preferentemente estos silicatos de aluminio no contienen partículas primarias o bien secundarias superiores a 30 μ. Siempre que se trate aquí de productos cristalinos, éstos se

denominarán, para mayor sencillez, como "microcristalinos".

5 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, entonces se evita el desarrollo de cristales grandes,  
10 en caso dado entrelazados entre sí, mediante una lenta agitación de la masa cristalizante.

Sin embargo, al secar se puede presentar una aglomeración indeseada de partículas cristalinas, por lo que se recomienda eliminar estas partículas secundarias en forma  
15 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 ello son adecuados, por ejemplo, molinos y/o separadores de viento o bien sus combinaciones. Estos últimos se describen,  
20 por ejemplo, en Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie" tomo 1, 1951, páginas 632 - 634.

Además del tamaño de partícula de los silicatos de aluminio también el estado de envejecimiento o bien de cristalización de los silicatos de aluminio puede influenciar su  
25 capacidad ligadora de calcio; se da preferencia a productos con una capacidad ligadora de calcio de 50 y más, preferentemente de 100 - 200 mg de CaO/g de AS, y de éstos, a su vez, los tipos cristalinos. Una capacidad ligadora de calcio en el  
30 margen indicado se encuentra, ante todo, en los compuestos de la composición:



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 sus estructuras cristalinas (apreciables en el diagrama de difracción de rayos X) y por sus composiciones. Estas son:

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

- a) una suspensión aún fluída del silicato de aluminio en la lejía, en la que se encuentra hacia el final del procedimiento de obtención,
- b) un silicato de aluminio, del que la lejía madre ha sido separada parcialmente,
- c) una suspensión del silicato de aluminio en agua aún fluída, obtenida después de la extracción por lavado parcial o total de la lejía madre, o
- d) un silicato de aluminio, del que el agua de lavado ha sido parcialmente separada.

Las indicaciones efectuadas sobre la constitución de los silicatos de aluminio secados, especialmente también con respecto a la capacidad ligadora de calcio, valen aquí en forma correspondiente. El modo de trabajo, en el cual se emplean los silicatos de aluminio húmedos, tal y como provienen de su precipitación, resulta especialmente ventajoso, ya que con ello se logran considerables ahorros de energía.

Los agentes de lavado y de limpieza a obtener según la presente invención presentan un contenido en jabón. Según las necesidades de aplicación industrial este contenido puede oscilar entre amplios límites. En los agentes de lavado de textiles hoy día usuales, tienen, sin embargo, frecuentemente preferencia proporciones de jabón en la zona de aproximadamente 2,2 - 10 %. Como, por lo general, no todos los componentes de los agentes se secan por pulverización, se encuentra aquí la proporción de jabón en los componentes anhidro del slurry acuoso, previsto para el secado por pulverización, en la mayoría de los casos, por encima de un 3 % en peso.

Bajo "jabón" se entienden aquí especialmente los jabones de ácidos grasos naturales o sintéticos, preferentemente saturados. Se trata aquí entonces, en la mayoría de los casos, de jabones de los ácidos grasos de cadena recta con 8 - 24 átomos de carbono. En caso dado, pueden estar presentes también jabones fuera de este margen o bien también jabones de ácidos resínicos o nafténicos. Como catión se pueden presentar, por lo general, los cationes de los metales alcalinos, así como también otros cationes, tales como, por ejemplo, los indicados más arriba para el componente A). Tienen preferencia los jabones sódicos.

Es conveniente, en los agentes con un contenido en portadores de suciedad orgánicos macromoleculares, tratar éstos conforme al jabón, es decir, enriquecerlos, en primer lugar, con los componentes residuales empobrecidos en el componente A) de los agentes. Bajo "portadores de suciedad orgánicos macromoleculares" se entienden determinados compuestos, que mantienen en suspensión la suciedad separada de la fibra y, de esta manera, evitan el engrisamiento de los textiles.

Como portadores de suciedad en el sentido de la invención, son adecuados los coloides hidrosolubles, en la mayoría de los casos, de naturaleza orgánica, tales como, por ejemplo, las sales de ácidos carboxílicos polímeros, cola, gelatina, 5 sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos de la fécula o de la celulosa o las sales de los ésteres de ácido sulfúrico ácidas de la celulosa o de la fécula. También son adecuadas para esta finalidad las poliamidas que contienen 10 grupos ácidos, hidrosolubles. Además, se pueden emplear preparados de féculas solubles y otros productos de féculas distintos a los arriba mencionados, tales como, por ejemplo, fécula disociada y féculas de aldehído. También se puede utilizar la polivinilpirrolidona.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que, según éste, se pueden preparar 15 agentes de lavado o de limpieza fluibles, que se destacan por un excelente comportamiento a la humectación. Además, se ha demostrado que según el procedimiento de la presente invención, por la separación de los componentes en como mínimo un 20 slurry, enriquecido en aluminio de silicato, pobre en jabón o bien en portadores de la suciedad, y los componentes residuales enriquecidos con portadores para la suciedad, más pobres en silicato de aluminio, en total, para la realización del secado por pulverización se necesita menos agua que al 25 pulverizar conjuntamente los componentes A) y B) en un slurry. De esta manera se reduce el consumo de energía en el secado por pulverización y el rendimiento en el aparato secador se puede, si se desea, aumentar en forma correspondiente. Por lo general, parece ser ventajoso separar ampliamente los compo- 30 nentes A) y B) en el procedimiento de la presente invención.

La separación de los componentes de los agentes a preparar se logra, por lo tanto, preferentemente reduciendo considerablemente la proporción de silicato de aluminio en los componentes residuales enriquecidos en jabón en comparación con el agente a preparar en total; el silicato de aluminio puede, y esto es preferente, faltar totalmente en los componentes enriquecidos en jabón. Es ventajoso si la parte del jabón en el producto de pulverización enriquecido en silicato de aluminio, referido al peso total de sus componentes anhídros, asciende como máximo a la mitad, preferentemente, como máximo, a un tercio de la parte del jabón en total existente en el agente a preparar en los componentes anhídros del agente a preparar.

En todos los casos es conveniente si la proporción del jabón en el slurry enriquecido en A), referido al peso total de los componentes anhídros de este preparado, asciende como máximo a un 2,0 %. En la mayoría de los casos, se encuentra esta proporción hasta por debajo de un 1,5 % y puede llegar a 0; sin embargo, puede ser conveniente no excluir el jabón de un preparado acuoso enriquecido en A). Más bien, se ha demostrado que frecuentemente una pequeña proporción en jabón, por ejemplo, por encima de un 0,2, en especial por encima de un 0,5 %, de especialmente jabones con 12 - 18 átomos de carbono, repercute ventajosamente sobre las propiedades del producto de pulverización enriquecido con A). Así se mejora, por ejemplo, la estabilidad de los gránulos, se reduce la proporción en polvo y/o se reduce el peso a granel. Jabones de cadena larga, es decir, en especial jabones con 20 a 24 átomos de carbono, se elaboran convenientemente, prácticamente en su totalidad, con los componentes residuales empobrecidos en

silicato de aluminio.

Preferentemente contienen los productos a preparar según la presente invención, como mínimo, un tensioactivo no jabonoso. Como agente tensioactivo no jabonoso se denominan los agentes tensioactivos que no pertenecen al componente B). Estos contienen, como es sabido, en la molécula, como mínimo, un resto orgánico hidrófobo y un grupo aniónico, zwitteriónico o no iónico que los hace hidrosolubles. El grupo carboxilo se encuentra en los agentes tensioactivos no jabonosos como único grupo que los hace solubles en agua. En el resto hidrófobo se trata, en la mayoría de los casos, de un resto hidrocarburo alifático con 8 - 26, preferentemente 10 - 22 y, en especial, 12 - 18 átomos de carbono o de un resto alquilaromático con 6 - 18, preferentemente 8 - 16 átomos de carbono alifáticos.

Agentes especialmente ventajosos, obtenibles por el procedimiento de la presente invención, son aquéllos donde como mínimo una parte de estos agentes tensioactivos son agentes tensioactivos no iónicos. Si los productos a obtener presentan un contenido en agentes tensioactivos no iónicos, éstos se agregaran preferentemente al preparado enriquecido con A). Esto significa que la proporción de los agentes tensioactivos no iónicos, referido a la cantidad total de los componentes anhidro en cada caso, será superior en el preparado enriquecido con A) que en los componentes residuales enriquecidos con jabón de los agentes a preparar. El enriquecimiento de los agentes tensioactivos no iónicos puede llegar hasta el punto de que se encuentren exclusivamente en el preparado enriquecido en silicato de aluminio; esto será frecuentemente el caso, cuando además de los agentes tensioactivos

no iónicos estén presentes agentes tensioactivos no jabonosos aniónicos que, si bien, también se pueden elaborar exclusivamente en el preparado enriquecido con silicato de aluminio, por lo general, se encuentran como mínimo parcialmente bajo los componentes residuales. Ha demostrado ser ventajoso si los componentes residuales enriquecidos en jabón de los agentes a preparar, referido a su peso total, contienen como mínimo un 1 %, preferentemente como mínimo un 1,5 % del agente tensioactivo no perteneciente a los jabones. Los agentes tensioactivos no jabonosos aún presentes en los componentes residuales enriquecidos con jabón del agente, pueden ser agentes tensioactivos no iónicos, preferentemente pertenecerán, sin embargo, a los agentes tensioactivos aniónicos.

El preparado acuoso enriquecido en el componente A puede contener ulteriores componentes de agentes de lavado y de limpieza. Entre éstos se encuentran especialmente los compuestos de reacción neutra o alcalina o también compuestos no capacitados para la formación de complejos con calcio, pudiendo éstos ser orgánicos o inorgánicos. En el slurry pueden estar también presentes ulteriores componentes, generalmente presentes en reducidas cantidades en los agentes de lavado o bien de limpieza, así, por ejemplo, estabilizadores o inhibidores de la espuma tensioactivos o no tensioactivos, reblandecedores de textiles, portadores de suciedad, donde, como arriba indicado, el slurry enriquecido en silicato de aluminio está preferentemente empobrecido en estos últimos, de manera que su proporción en los componentes anhidro del slurry es más reducida que su proporción en los componentes residuales anhidro, enriquecidos en jabón, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, etc. Los compuestos sensibles al

calor o bien a la humedad no se someten convenientemente, al secado por pulverización, esto vale especialmente para los componentes de blanqueo, enzimas y odorantes.

5 En total, presenta el slurry rico en silicato de aluminio una composición que, por lo general, referido a los componentes anhidro, se encuentra dentro de la siguiente receta:

10 5 - 95 % en peso, especialmente 8 - 60 % en peso del componente A) así, como mínimo, uno de los siguientes componentes:

hasta un 35 % en peso, preferentemente 5 - 25, especialmente 5 - 18 % en peso de agentes tensioactivos no iónicos,

15 menos de un 2,5 % en peso, preferentemente 0 - 2 y, en especial, 0,2 - 1,5 % en jabón,

hasta un 75 % en peso, preferentemente 10 - 60 % en peso de otras sustancias de armazón ligadoras, en forma compleja, o bien precipitadoras del calcio, sustancias de armazón no capacitadas para la formación de complejos con calcio y/o

20 agentes tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos, y/o aniónicos, no pertenecientes a los jabones, así como ulteriores componentes, generalmente presentes en los agentes de lavado

25 y de limpieza en cantidad más reducida.

30 La obtención del preparado enriquecido en silicato de aluminio se puede efectuar en forma arbitraria mediante mezcla de sus componentes; por ejemplo, una suspensión acuosa de silicato de aluminio se puede mezclar consecutivamente con los demás componentes.

El slurry se pulveriza entonces en el secado por pulverización, como es conocido en general por los especialistas, a través de toberas formando un chorro de partículas finas y, en esta forma, se reúne con gases calientes (aproximadamente 200 - 300°C), de manera que las partículas se secan. Para ello, se emplean preferentemente torres de pulverización, en cuya parte superior se encuentran las toberas. El gas de secado caliente se conduce en corriente en igual sentido o en contracorriente con relación al preparado acuoso pulverizado.

La composición de los componentes residuales pulverulentos se desprende con una composición previamente dada del agente a preparar, de como esté compuesto el slurry rico en silicato de aluminio o bien el componente pulverulento rico en silicato de aluminio del agente.

Productos pulverulentos enriquecidos en jabón adecuados se pueden componer, por ejemplo, esencialmente de jabón y agua. Tales concentrados de jabón se pueden obtener por pulverización de un slurry de una cantidad esencial de agua y jabón, siendo conveniente la adición ya mencionada de un agente tensioactivo, especialmente aniónico. También puede ser ventajosa la adición de compuestos inorgánicos, tales como sal común o NaOH en exceso, es decir, superior a la cantidad necesaria para la neutralización de los ácidos grasos. Lo mismo vale para la adición de compuestos hidrotropicos, tales como sal sódica de ácido toluenosulfónico o sal sódica de ácido cumolsulfónico.

El producto de pulverización enriquecido en silicato de aluminio, obtenido, se mezcla con los componentes residuales enriquecidos en jabón del agente a preparar. Esto se

puede efectuar aún mientras el producto rico en silicato de aluminio está caliente o también más adelante, es decir, después de su enfriamiento total. Los componentes residuales se pueden reunir con el producto de pulverización pulverulento enriquecido en silicato de aluminio en una sola etapa de procedimiento o también en varias. Por ejemplo, el producto de pulverización rico en silicato de aluminio se puede mezclar consecutivamente con una parte de los componentes residuales especialmente rica en jabón del agente a preparar y con un componente blanqueador, que contenga un compuesto de efecto blanqueador y, en caso dado, activadores y/o estabilizadores para éste. La totalidad de los componentes residuales, es decir, referido al peso total de todos sus componentes, empobrecidos en silicatos de aluminio pero enriquecidos en jabón, se pueden mezclar, por lo demás, también total o parcialmente en forma de un producto secado por pulverización con el producto secado por pulverización, enriquecido con silicato de aluminio. Por ejemplo, dentro del margen de la invención, se puede trabajar con dos slurries, de las cuales una está enriquecida en silicato de aluminio y empobrecida en jabón y la otra enriquecida en jabón pero empobrecida en silicato de aluminio. Los dos slurries se transforman, por secado por pulverización, en productos pulverulentos, y éstos se mezclan entre sí y, en caso dado, con los ulteriores componentes que aún quedan para el agente a preparar. La obtención de los productos de pulverización de distinta composición, se puede efectuar en el mismo aparato pulverizador empleando dos juegos de toberas distintamente alimentados, o en el que los productos se fabrican alternativamente en el mismo aparato independientemente entre sí. Polvos de torre de composición distinta se prepararán, naturalmente, ventajosamente en instalaciones de pulve

rización independientes.

Entre los agentes tensioactivos aniónicos utilizables se encuentran aquéllos del tipo de los alquilbencenosulfonatos, de las mezclas de alquen-, hidroxialcan- y disulfonatos obtenibles por sulfonación de olefinas, además, los alcan-  
5 sulfonatos así como ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfograsos, tales como, por ejemplo, los ácidos  $\alpha$ -sulfograsos de ésteres de metilo o de etilo hidrogenados del ácido graso de coco, palma o sebo. Otros agentes tensioactivos adecuados son los monoésteres  
10 de ácido sulfúrico de alcoholes primarios o secundarios, por ejemplo, aquéllos de alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol oleílico, o de los alcoholes secundarios, obtenibles por oxidación de parafinas, así como de los  
15 productos de adición de 1 - 5 moles de óxido etilénico a los alcoholes mencionados. Los agentes tensioactivos aniónicos se pueden presentar en forma de sus sales sódica, potásica o amónica, así como sales solubles de bases orgánicas, por ejemplo, las sales de la mono-, di- o trietanolamina.

Como agentes tensioactivos no iónicos se pueden utilizar los productos de adición de hasta 40, preferentemente  
20 4 - 20 moles de óxido etilénico a 1 mol de alcohol graso, alquilfenol o ácido graso. Especialmente importantes son los productos de adición de 1 - 16 moles de óxido etilénico a alcoholes grasos de coco o de sebo, a alcohol oleílico o a alco-  
25 holes secundarios con 8 - 18, preferentemente 12 - 18 átomos de carbono, así como a mono- o dialquilfenoles con 6 - 14 átomos de carbono en los restos alquilo. Además de estos agentes tensioactivos no iónicos solubles en agua, son de interés los poliglicoléteres no solubles o bien no totalmente solu-  
30 bles en agua con 1 - 4 restos de etilenglicoléter en la molé-

cula, especialmente cuando se emplean junto con agentes tensioactivos no iónicos o aniónicos solubles en agua.

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

5           Entre los agentes tensioactivos zwitteriónicos se encuentran las sustancias del tipo de las carboxibetaínas o sulfobetainas.

10           Como sustancias de armazón son adecuados, tanto los compuestos que son capaces de ligar el calcio en forma compleja, como también aquéllos que no poseen esta capacidad. Entre estos últimos se encuentran, por ejemplo, los bicarbonatos, carbonatos, boratos o silicatos de los alcalis, los sulfatos alcalinos así como las sales alcalinas de ácidos sulfónicos, carboxílicos y sulfocarboxílicos orgánicos, no capilaractivos,  
15           conteniendo 1 - 8 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionadas las sales hidrosolubles del ácido benceno-, tolueno- o xilenosulfónico, así como las sales hidrosolubles del ácido sulfoacético, ácido sulfobenzóico o de ácidos sulfodicarboxílicos. Como sustancias de armazón formadoras de complejo son  
20           adecuadas el trifosfato de sodio así como un gran número de formadores de complejos orgánicos conocidos del tipo de los ácidos policarboxílicos, entre los cuales también se cuentan los ácidos carboxílicos polímeros, los ácidos aminocarboxílicos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfonocarboxílicos, ácidos  
25           hidroxicarboxílicos, carboxialquiléteres, etc. Ejemplos individuales son: ácido nitrilotriacético, ácido cítrico y los productos de pirólisis del ácido cítrico, en caso dado reaccionados con bisulfito; ácido melítico, ácido O-carboximetiltartrónico, ácido oxidisuccínico, ácido O-carboximetil-oxisuc  
30           cínico, ácido ciclopentantetracarboxílico, ácido poliacrílico,

ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, los copolímeros de unidades de ácido maléico y vinilmetiléter en proporción 1 : 1, así como sus sales hidrosolubles con capacidad ligadora de calcio.

5           Se describe primeramente la obtención de un silicato de aluminio terminado de forma, adecuado para los fines de la invención, y para lo cual no se reivindica protección. Se trata aquí de un producto microcristalino. Otros ejemplos para la obtención de silicatos de aluminio se indican en la  
10           solicitud de patente 425 203. Los silicatos de aluminio allí descritos se pueden emplear, según la presente invención, en forma idéntica 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 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. El contenido  
20           en agua se determinó mediante calentamiento del producto durante una hora a 800°C.

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

do saliente tuviese un pH de aproximadamente 10, se secó el residuo de filtración y después se molturó en un molino de bolas. La distribución de la granulometría se determinó con ayuda de una báscula de sedimentación. El grado de cristalización de un silicato de aluminio se puede determinar de la intensidad de las líneas de interferencia de un diagrama de difracción de rayos X del producto correspondiente en comparación con los diagramas correspondientes de productos amorfos a los rayos X o bien totalmente cristalizados.

10 Todas las indicaciones de por cientos son % en peso.

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

15 1 litro de una solución acuosa, conteniendo 0,594 g de  $\text{CaCl}_2$  (= 300 mg  $\text{CaO/l}$  =  $30^\circ$  dH (dureza alemana)) y ajustada con NaOH diluido a un pH de 10, se mezcla con 1 g de silicato de aluminio (referido a AS). Después, se agita la suspensión durante 15 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  $\text{CaO/g}$  de AS, según la fórmula :  $(30 - x) \cdot 10$ .

20

Condiciones de obtención para el silicato de aluminio (Im)

Precipitación:	2,985 kg de solución de alu- minato de la composi- ción 17,7 % de $\text{Na}_2\text{O}$ , 15,8 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 66,6 % de $\text{H}_2\text{O}$
	0,15 kg de sosa cáustica
	9,420 kg de agua
	2,445 kg de una solución de silicato sódico al

25

30

25,8 % recién prepara-  
do de silicato comer-  
cial y ácido silícico  
fácilmente soluble en  
alcali, de la composi-  
ción  $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$

5

Cristalización: 6 horas a  $90^\circ\text{C}$   
 Secado: 24 horas a  $100^\circ\text{C}$   
 Composición:  $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04$   
 $\text{SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$  (= 21,6 %  
 $\text{H}_2\text{O}$ )  
 Grado de cristalización: totalmente cristalino  
 Capacidad ligadora de calcio: 170 mg de  $\text{CaO/g}$  de AS.

10

15

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

$>40 \mu = 0 \%$       Máximo de la curva de distribución de  
 $<10 \mu = 85 - 95 \%$       la granulometría:  $3 - 6 \mu$ .  
 $< 8 \mu = 50 - 85 \%$

20

Ejemplos

Sigue ahora la descripción de la obtención según  
la presente invención. Los componentes salinos de los agentes  
de lavado y de limpieza, mencionados en los ejemplos, se presen-  
taron como sales sódicas. Las denominaciones o bien abrevia-  
ciones empleadas significan:

25

"ABS" la sal de un ácido alquilbencenosulfónico  
obtenida por condensación de olefinas de cadena recta con ben-  
ceno y sulfonación del alquilbenceno así formado, con 10 - 15,  
preferentemente 11 - 13 átomos de carbono en la cadena alqui-  
lo,

30

"Jabón" obtenido de una mezcla endurecida de partes iguales de ácido graso de sebo y de colfa,

"TA + x EO" los productos de adición de óxido etilénico (EO) a alcohol graso de sebo (TA) (índice de iodo = 0,5), caracterizando el número indicado para x la cantidad molar de óxido etilénico adicionado a 1 mol de alcohol,

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

"NTA" la sal del ácido nitrilotriacético,

"CMC" la sal de la celulosa carboximetilica.

Se prepararon agentes de lavado pulverulentos de las siguientes recetas

		I	II
	Polvo de torre		
	Silicato de aluminio	27,8 %	29,0 %
15	Trifosfato sódico	27,8 %	29,4 %
	ABS	8,3 %	-
	Jabón	4,9 %	5,1 %
	TA + 14 EO + TA + 5 EO (3:1)	6,6 %	10,15 %
	$\text{MgSiO}_3$	3,2 %	3,6 %
20	Silicato sódico $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,35$	4,2 %	4,35 %
	CMC	2,5 %	2,6 %
	NTA	0,278 %	0,29 %
	Blanqueador	0,361 %	0,377 %
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ y		
25	agua	Resto	Resto

mezclando el silicato de aluminio junto con los agentes tensioactivos no iónicos y, en cada caso, la mitad del silicato y del silicato de magnesio y, en el caso de la receta I, del

5 ABS a un preparado acuoso, que presentaba un contenido en sustancias anhídrido de aproximadamente un 48 % en peso. Los restantes componentes se elaboraron a un segundo preparado acuoso con un contenido en sustancias anhídrido de aproximadamente un 52 %. Ambos preparados se secaron entonces por pulverización independientes entre sí pasándolos mediante bombas a través de las toberas de pulverización en la parte superior de una torre de pulverización. Allí se descompusieron en una corriente de partículas finas y se secaron en la corriente de  
10 aire calentada (260°C).

Al agregar 0,4 % en peso de jabón de ácido graso de sebo endurecido, referido a la receta total, es decir, aproximadamente un 1,2 % en peso referido a los componentes anhídrido del slurry enriquecido en silicato de aluminio, se  
15 mejoraron aún más las propiedades del polvo del producto de pulverización rico en silicato de aluminio. En el caso de la receta II se humectó mejor aún el producto de pulverización rico en jabón mediante adición de un 2 % en peso de ABS, referido al peso total de los componentes anhídrido del preparado rico en jabón.  
20

El producto de pulverización rico en silicato de aluminio se reunió con el producto de pulverización rico en jabón bajo formación del agente de lavado terminado. Aquí es aún posible la adición ulterior de sustancias sensibles al  
25 calor o a la humedad, tales como perborato.

Un producto ampliamente correspondiente a la receta II se obtuvo mezclando todos los componentes indicados en la receta II, con excepción del jabón, a un slurry acuoso con un contenido en componentes anhídrido de un 60 % en peso, después de lo cual este slurry se transformó por secado por pul-  
30

verización en un producto pulverulento fluible. El producto de pulverización se reunió entonces con la cantidad de jabón indicada, presentándose el jabón como producto de pulverización, que se había obtenido como sigue:

5           Un preparado acuoso de 60 % en peso de jabón, 2 % en peso de sal sódica de ácido toluenosulfónico y 38 % en peso de agua se calentó a unos 90°C y después se pulverizó a través de toberas finas a un recinto flúido por aire que se encontraba aproximadamente a esta temperatura. El concentrado  
10 de jabón pulverulento enfriado obtenido tenía un contenido de aproximadamente un 66 % de jabón y un 2,2 % de toluenosulfonato (resto agua y cantidades reducidas de sales arrastradas con el jabón y el toluenosulfonato sódico).

15           El producto se puede humectar excelentemente. En su receta se diferencia del producto de la receta II sólo por la reducida adición de toluenosulfonato.

20           En lugar del concentrado de jabón secado por pulverización obtenido como anteriormente descrito, con un contenido en jabón de aproximadamente un 66 % se pueden emplear, sin más, con buen éxito, también concentrados con otra concentración en jabón, por ejemplo, con un contenido en jabón de un 66 - 80 % en peso.

25           Alternativamente al producto de pulverización secado en una corriente de aire caliente se empleó también un concentrado de jabón, que se había obtenido con ayuda de un así llamado aparato de Mazzoni. La obtención se efectúa aquí de la manera siguiente: una corriente de jabón acuosa, fundida, se conduce a temperatura más alta, por ejemplo, a 150 - 160°C a toberas de pulverización que pulveriza a una cámara en vacío en forma de gotitas finas. Mediante la evaporación de  
30

agua, que se presenta en la cámara de vacío, se origina un enfriamiento y con ello una solidificación de las gotas formando bolitas sólidas. Estas se pueden, según se desee, aislar como tales y emplear según la presente invención o también rascar de una pared sobre las que se ha dejado rebotar con un rascador y emplear entonces en forma de escamas finas.

Con buen éxito se puede emplear también como concentrado de jabón un producto pulverulento que se haya obtenido por molturación de jabón sólido, presente en trozos, en un molino de jabón.

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 8150/74, de fecha de 10 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO Y DE LIMPIEZA PULVERULENTOS FLUIBLES; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de agentes de lavado y de limpieza pulverulentos, fluibles, que contienen A) compuestos insolubles en agua, capacitados para ligar calcio, finamente repartidos, preferentemente conteniendo 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 (silicatos de aluminio), y además un contenido en

B) jabón,

así como un contenido en agentes tensioactivos no pertenecientes a B), sustancias de armazón así como ulteriores componentes presentes en los agentes de lavado y de limpieza, en la mayoría de los casos en reducidas cantidades, por secado por pulverización del preparado acuoso de una parte de los componentes del agente a preparar, caracterizado porque un preparado (Slurry) acuoso, referido a los componentes anhídros, enriquecido en el componente A) pero empobrecido en el componente B), de los componentes del agente a preparar, por secado por pulverización se transforma en un producto fluible y éste se mezcla con el resto pulverulento correspondientemente empobrecido en A) y enriquecido en B) de los componentes del agente a preparar.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el resto de los componentes del agente, como mínimo parcialmente en forma de un segundo producto pulverulento obtenido por secado por pulverización que, con respecto a los componentes anhídros, está enriquecido en el componente B), pero empobrecido en A), se mezcla con el producto de pulverización enriquecido en A).

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la proporción del componente B) en el preparado enriquecido en A), es como máximo la mitad de alto que

en el agente a preparar.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, ca-  
racterizado porque la proporción en jabón en el preparado  
acuoso enriquecido en A) es, referido al peso total de los  
componentes anhidro de este preparado, como máximo de un  
2,5 % y preferentemente de un 0,2 - 2 %, especialmente de  
un 0,5 - 1,5 %.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, ca-  
racterizado porque el agente a preparar, además del contenido  
en A) y B) presenta un contenido en agentes tensioactivos que  
no pertenecen a los jabones.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, ca-  
racterizado porque como mínimo una parte de estos agentes ten-  
sioactivos son agentes tensioactivos no iónicos y porque éstos  
se agregan preferentemente al preparado enriquecido con A).

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 y 6,  
caracterizado porque el resto enriquecido en B) de los compo-  
nentes anhidro del agente a preparar, referido a su peso to-  
tal, contiene como mínimo un 1 %, preferentemente, como míni-  
mo un 1,5 % de un agente tensioactivo no perteneciente a los  
jabones.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 7, ca-  
racterizado porque de los componentes del agente a preparar  
se prepara un preparado enriquecido en A), que presenta la si-  
guiente composición:

30 5 - 95 % en peso, especialmente 8 - 60 % en peso del  
componente A) así como mínimo, uno de los si-  
guientes componentes:  
hasta un 35 % en peso, preferentemente 5 - 25, especialmente  
5 - 18 % en peso de agentes tensioactivos no ión-

nicos,

menos de un 2,5 % en peso, preferentemente 0 - 2 y, en especial 0,2 - 1,5 % en peso de jabón,

nasta un 75 % en peso, preferentemente 10 - 60 % en peso

5 de otras sustancias de armazón formadoras de complejos de calcio o bien precipitadoras de calcio, sustancias de armazón no capacitadas para la formación de complejos con calcio y/o agentes tensioactivos catiónicos, zwitter iónicos y/o aniónicos, no pertenecientes a los jabones, así como, en caso dado, ulteriores componentes generalmente presentes en los agentes de lavado y de limpieza en cantidades más reducidas.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 8, caracterizado porque se elaboran silicatos de aluminio cristalin<sub>os</sub>.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 9, caracterizado porque se emplean los silicatos de aluminio aún húmedos, según provienen de su obtención.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 10, caracterizado porque se emplean silicatos de aluminio con una capacidad ligadora de calcio de, como mínimo, 50, preferentemente de 100 - 200 mg de CaO/g.

25 12.- Procedimiento para la obtención de agentes de lavado y de limpieza pulverulentos fluibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 9 OCT. 1975

HENKEL & CIE GMBH.

A. SÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ

En p. Firmado: L. Gasca Fernández

