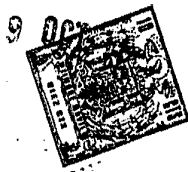


441.637



Int. Cl. ² : COLB.C11D

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: ES 5118/4961.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la mejora de la estabilidad
y de las propiedades reológicas de las suspen-
siones acuosas.

=====

Solicitante: HENKEL & CIE GMBH, entidad alemana, residente en
Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf-Holthausen, Re-
pública 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 que ligan com-
plejamente el calcio, hasta ahora empleados, por otras
sustancias. En solicitudes de patente anteriores (por ejem-



5 plo, la solicitud de patente alemana P 24 12 837.8-41 (D 4642) se describen procedimientos para lavar y limpiar materiales sólidos, especialmente textiles, así como agentes de lavado y de limpieza adecuados para la realización de los procedimientos, en los cuales el papel de los fosfatos ligadores en forma compleja del calcio, es asumido total o parcialmente por silicatos de boro o de aluminio capacitados para ligar el calcio, finamente repartidos, por lo general conteniendo agua ligada, hidrosolubles.

10 Se trata aquí de compuestos de fórmula general I



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

20 Como catión entra preferentemente el sodio en consideración, pero también puede estar sustituido por litio, potasio, amonio o magnesio, así como por los cationes de bases orgánicas hidrosolubles, por ejemplo, por aquellos de aminas primarias, secundarias o terciarias, o bien alquiloleminas con un máximo de 2 átomos de carbono por resto alquilo, o bien como máximo 3 átomos de carbono por resto alquilol.

25 Los compuestos capacitados para ligar calcio, arriba definidos, se denominan a continuación para mayor sencillez " silicatos de aluminio ". Esto vale especialmente para los silicatos de aluminio sódico a emplear con preferencia; todos los datos indicados para su empleo según la



presente invención y todos los datos referentes a su obtención valen en forma correspondiente para la totalidad de todos los demás compuestos arriba definidos.

5 Los silicatos de aluminio especialmente adecuados para su empleo en agentes de lavado y de limpieza tienen una capacidad ligadora de calcio de, preferentemente 50 a 200 mg de CaO/g de silicato de aluminio anhidro. Cuando a continuación se haga referencia al silicato de aluminio libre de agua se expresa con ello el estado de los silicatos de aluminio que se logra después de secarlos durante 10 una hora a 800°C. En este secado se retira prácticamente en su totalidad el agua adherida y el agua ligada.

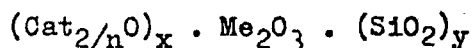
15 En la preparación de agentes de lavado y de limpieza, donde además de los componentes usuales para tales medios están presentes los silicatos de aluminio arriba definidos, se parte ventajosamente de silicatos de aluminio que están húmedos, por ejemplo, proveniente de su obtención. Aquí se mezclan los compuestos húmedos como mínimo con una 20 parte de los demás componentes del agente a preparar y la mezcla se transforma en el agente de lavado o de limpieza terminado como producto final, por ejemplo, en un producto capaz de fluir.

25 Dentro del margen del proceso de obtención anteriormente bosquejado para los agentes de lavado o de limpieza se suministran, o bien se emplean, los silicatos de aluminio, por ejemplo, como suspensiones acuosas. Aquí serían deseables ciertas mejoras en las propiedades de la suspensión, por ejemplo, en la estabilidad de la suspensión y en la aptitud para su bombeo de los silicatos de aluminio en 30 fase acuosa.



Se ha descubierto ahora que determinados compuestos tienen en un grado muy determinado la capacidad de estabilizar las suspensiones de los silicatos de aluminio ligados de calcio de arriba de manera que estas mismas, hasta con elevados contenidos en sólidos, se mantienen durante largo tiempo estables, en caso deseado hasta prácticamente ilimitadamente estables y que también después de un largo tiempo de reposo se pueden bombear aún impecablemente. Sorprendentemente se ha demostrado que existen determinados compuestos que son capaces de mantener bombeables hasta a los silicatos de aluminio húmedos, que tienen un contenido de agua de un 70 % y menos, prácticamente independiente de su tiempo de reposo, lo que era hasta ahora imposible.

El objeto de la invención es un procedimiento para la mejora de la estabilidad y de las propiedades reológicas de las suspensiones acuosas de los 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 con la valencia n, x significa 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, caracterizado porque en una suspensión conteniendo como mínimo un 20 % en peso de los compuestos insolubles en agua, mencionados, se incorpora como mínimo uno de los siguientes compuestos en una cantidad suficiente para la estabilización:

1. un compuesto polímero orgánico, macromolecular, conteniendo



do grupos carboxilo y/o hidroxilo;

2. un ácido fosfónico, que como mínimo lleva un grupo ulterior de ácido fosfónico y/o grupo carboxílico,
3. un emulsionante de fosfato de alquilo con 3 - 20 átomos de carbono en la cadena alquilo,
4. un agente tensioactivo no iónico que presente un punto de enturbiamiento en agua - determinado según DIN 53917 - inferior a 90°C,
5. un sulfonato tensioactivo,
6. un silicato insoluble en agua, esponjable, con estructura de estratos.

Los compuestos ácidos se pueden emplear como tales o como sales solubles en agua y según su valor pK y el valor pH de la suspensión estarán en la mayoría de los casos ionizados en la suspensión. El pH de las suspensiones se encuentra por lo general entre unos 7 y unos 12, preferentemente entre 8,5 y 11,5, en la mayoría de los casos por debajo de 11.

Los compuestos anteriormente mencionados son los componentes esenciales de las suspensiones según la presente invención. Sin embargo, pueden estar contenidos ulteriores componentes, así, por ejemplo, aditivos inhibidores de la espuma o bien, así llamados, facilitadores de la disolución, es decir, compuestos que mejoran la solubilidad de los agentes de dispersión agregados en la fase acuosa. Como amortiguadores de la espuma se pueden emplear las sustancias inhibidoras de la formación de espuma usuales, por ejemplo, jabones amortiguadores de la espuma, desespumadores de silicón, derivados de triazina amortiguadores de la espuma, todos ellos productos conocidos y usados por los especialistas.



Un aditivo de estos, por lo gaeral no es necesario; en los agentes de dispersión espumantes puede sin embargo ser necesario, especialmente con el empleo de altas captidades de ácido alquilbencenosulfónico.

5 Tampoco es por lo general necesaria la adición de sustancias facilitadoras de la disolución, pero si puede estar indicado cuando la suspensión según la presente invención, como agente estabilizador, contiene un coloide hidrófilo, pero poco soluble en agua, tal como, por ejemplo, alcohol polivinílico. Ventajosamente se emplea, por ejemplo, 10 un facilitador de disolución - muy adecuado es el sulfoxido dimetílico, cuando la concentración de empleo de un agente de estabilización del grupo 1. poco soluble en agua, es superior a aproximadamente un 1 %. La proporción del facilitador de la disolución en la suspensión total puede encontrarse, por ejemplo, en la misma magnitud como la proporción 15 en agente de estabilización. Otros compuestos adecuados como facilitadores de la disolución son en general conocidos por los especialistas; son adecuados, los agentes hidrotropicos, 20 tales como, por ejemplo, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, o bien sus sales hidrosolubles o también el sulfato octílico.

25 En todas las indicaciones respecto a la "concentración de los silicatos de aluminio", al "contenido en sólidos" o al contenido en "sustancia activa" (AS) se hace referencia al estado de los silicatos de aluminio que se logra después de secarlos durante una hora a 800°C. En este secado se elimina prácticamente en su totalidad el agua adherida y ligada.

30 En todas las indicaciones de porcentajes se

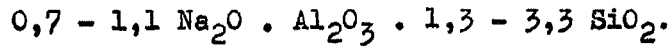


trata de porcentos en peso.

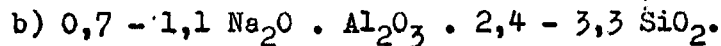
Se describen ahora con más detalle los compuestos A y B arriba mencionados:

En los silicatos de aluminio del componente A a emplear se puede tratar de productos amorfos o de productos cristalinicos, pudiéndose emplear naturalmente también mezclas de productos amorfos y cristalinicos y también productos parcialmente cristalinizados. Los silicatos de aluminio pueden ser productos de origen natural, pero también productos preparados sintéticamente, dándose preferencia a los productos preparados sintéticamente. La obtención se puede efectuar, por ejemplo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar entre si las soluciones acuosas de los productos de partida o hacer reaccionar un componente presente en estado sólido con el otro componente presente como solución acuosa. También mediante mezcla de ambos componentes presentes en estado sólido se obtienen, en presencia de agua, los silicatos de aluminio deseados. También de $Al(OH)_3$, Al_2O_3 ó SiO_2 se pueden obtener por reacción con soluciones de silicato o bien aluminato alcalino los silicatos de aluminio. La obtención se puede efectuar también según otros procedimientos conocidos. En especial se refiere la invención a silicatos de aluminio que presentan una estructura de rejilla espacial tridimensional.

La capacidad ligadora de calcio preferente, que se encuentra aproximadamente en la zona de 100 - 200 mg de CaO/g de As, en la mayoría de los casos en unos 100 - 180 mg de CaO/g de As se halla ante todo en los compuestos de la composición:



Esta fórmula de sumas comprende dos tipos de estructuras de cristal diferentes (o bien de sus productos previos no cristalinos), que también se diferencian en su fórmula de sumas. Son estas:



Las diferentes estructuras del cristal se aprecian en el diagrama de difracción de rayos X.

El silicato de aluminio amorfo o cristalino, presente en suspensión acuosa, se puede separar por filtración de la solución acuosa que queda y secar a temperaturas de, por ejemplo, 50 - 400°C. Según las condiciones de secado contiene el producto más o menos agua ligada.

Tales temperaturas de secado tan altas no son por lo general recomendables; convenientemente no se sobrepasa de los 200°C si el silicato de aluminio está previsto para su empleo en agentes de lavado y de limpieza. Los silicatos de aluminio no necesitan ser en absoluto secados después de su obtención para la preparación de una suspensión según la presente invención; mas bien se puede - y esto es especialmente ventajoso - emplear un silicato de aluminio aún humedo según proviene de su obtención. Para la preparación de las suspensiones según la presente invención se pueden emplear sin embargo también los silicatos de aluminio secados a temperaturas medias, por ejemplo, a 80 - 200°C para retirar el agua líquida adherida,

El tamaño de partícula de las distintas parti-



culas de silicato de aluminio puede ser distinto y encontrarse, por ejemplo, en la zona entre $0,1 \mu$ y $0,1 \text{ mm}$. Esta indicación se refiere al tamaño de partícula primaria, es decir, al tamaño de las partículas que se obtiene en la precipitación y en caso dado ulterior cristalización. Con especial
5 ventaja se emplean silicatos de aluminio que como mínimo en un 80 % en peso se componen de partículas con un tamaño de 10 a $0,01 \mu$, especialmente de $8 - 0,1 \mu$. Ventajosamente estos silicatos de aluminio no contienen ya ningunas partículas
10 primarias o bien secundarias con diámetros superiores a 30μ . Como partículas secundarias se designan las partículas que se han formado por aglomeración de las partículas primarias a estructuras mayores. Lo mas importante es la zona entre aproximadamente 1 y 10μ .

15 Considerando la aglomeración de las partículas primarias a estructuras mayores se ha acreditado especialmente el empleo de silicatos de aluminio aún húmedos según provienen de su obtención, ya que se ha observado que al emplear estos productos aún húmedos se evita practicamente
20 en su totalidad la formación de partículas secundarias.

Sigue a continuación una descripción más detallada de los compuestos que, según la presente invención, se emplean como componente B:

25 Como ácidos policarboxílicos polímeros (1.) entran en consideración los productos de polimerización tanto solubles en agua como también insolubles en agua. En los ácidos policarboxílicos polímeros utilizables se puede tratar tanto de polímeros de monómeros que contienen grupos carboxilo capaces de polimerización, como también de polímeros
30 de monómeros capaces de polimerización que solo ulteriormen-



te se transforman en un ácido policarboxílico. Como ejemplo de la primera clase de polímeros sea mencionado el ácido poli-
liacrílico como el producto de polimerización del ácido acrí-
lico, como ejemplo de la segunda clase los productos de po-
5 limerización de acroleína, esto es, un aldehído etilénicamen-
te insaturado, donde los grupos aldehído se transforman du-
rante o después de la polimerización total o parcialmente en
grupos ácido carboxílico. Los ácidos policarboxílicos políme-
ros pueden llevar, además de grupos carboxilo, también ulte-
10 riores grupos funcionales, así, por ejemplo, especialmente
el grupo hidroxilo, que también puede estar eterado o este-
rificado con grupos de bajo peso molecular, especialmente
grupos alifáticos. Ejemplos de tales ácidos policarboxílicos
polímeros son el ácido poli-(α -hidroxiacrílico), así como
15 los copolímeros del ácido acrílico o, especialmente, de áci-
do maléico con vinilmetiléter ó acetato de vinilo, pudiendo
la unidad acetato de vinilo en el polímero estar total o par-
cialmente hidrolizada de manera que resulten productos que
se pueden considerar como copolímeros de ácidos carboxílicos
20 insaturados con el alcohol vinílico hipotético.

Se ha demostrado que los grupos carboxilo en
los ácidos policarboxílicos polímeros no solo, como se ha in-
dicado, se pueden sustituir parcialmente - por ejemplo, por
copolimerización adecuada con monómeros adecuados - por gru-
25 pos hidroxilo, sino que más bien también son adecuados según
la presente invención, los productos en los cuales todos los
grupos carboxilo están sustituidos por grupos hidroxilo. Se
obtienen así los compuestos polihidroxi macromoleculares; co-
mo prototipo de los compuestos polihidroxi macromoleculares
30 se puede considerar el alcohol polivinílico. El alcohol poli-



vinílico se puede obtener, por ejemplo, de acetato de polivinilo por hidrólisis; la hidrólisis no necesita ser aquí en forma alguna completa para que el compuesto polihidroxílico se puede emplear según la presente invención, mas bien son adecuados los productos en los cuales, además de grupos hidroxilo están presentes grupos hidroxilo, por ejemplo, grupos oxiacetílicos.

El peso molecular de los ácidos policarboxílicos empleados, o bien de los compuestos polihidroxílicos, se puede variar dentro de amplios límites. Son especialmente adecuados los polímeros dentro del margen de peso molecular superior a unos 1500. También compuestos de peso molecular mucho mas alto son sin embargo excelentemente adecuados, donde los ácidos policarboxílicos preferentes aún son solubles en agua. Siempre que la solubilidad en agua de los compuestos mencionados sea reducida se puede, como ya se ha mencionado, agregar un facilitador de la disolución. Esto vale esencialmente para los compuestos polihidroxílicos que no contienen grupos carboxilo. La presencia de grupos carboxilo fomenta la solubilidad en agua de manera que la solubilidad de los ácidos policarboxílicos polímeros depende de su contenido en grupos carboxilo y, por lo general, es excelente.

Siempre que los compuestos macromoleculares empleados según la presente invención contengan grupos ionizables en solución acuosa, se pueden emplear también - y esto es por lo general preferente - en forma de sus sales solubles en agua. Por razones económicas se trata aquí por lo general de las sales alcalinas, especialmente de las sales sódicas.

Compuestos adecuados se encuentran entre los



polímeros del ácido acrílico, ácido hidroxiaacrílico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido aconítico, ácido metilenmalónico, ácido citracónico y similares, de los copolímeros de los ácidos carboxílicos arriba mencionados entre sí o con compuestos etilénicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobutileno, alcohol vinílico, vinilmetiléter, furano, acroleína, acetato de vinilo, acrilamida, acrilonitrilo, ácido metacrílico, ácido crotónico, etc. tales como los copolímeros 1:1 de anhídrido de ácido maléico y etileno, o bien propileno, o bien furano.

Ejemplos de compuestos adecuados del grupo 1. son el ácido poliacrílico y el ácido poli-(α -hidroxiaacrílico) ya mencionados mas arriba. El mencionado en ultimo lugar se puede emplear no solo como ácido libre o bien como sal hidrosoluble, sino también en forma de su lactona interna; en la suspensión ésta se hidroliza. Como productos naturales adecuados sean mencionados los ácidos algínicos o bien los alginatos. De entre los ácidos policarboxílicos polímeros insolubles en agua sean mencionados, por ejemplo, los ácidos poliacrílicos tridimensionalmente reticulados. También se pueden emplear las celulosas o féculas carboximetílicas. Entre los alcoholes polímeros son de mencionar, además del alcohol polivinílico especialmente adecuado, las féculas, tales como la fécula de maiz o de patata.

Los pesos moleculares pueden ser distintos entre amplios límites, en el caso del ácido poli-(α -hidroxiaacrílico) se encuentra el peso molecular de los productos comerciales por lo general por encima de 20.000, en los copolímeros de vinilmetiléter con anhídrido de ácido maléico (proporción de monómeros 1:1) se encuentra en los productos



comerciales por lo general en unos 100.000 hasta 2.500.000.

Otro grupo adecuado (2) de agentes de estabilización son los ácidos fosfónicos que llevan como mínimo un segundo grupo ácido fosfónico y/o como mínimo un grupo carboxilo. Entre otros entran en consideración los ácidos alcanopolifosfónicos, los ácidos amino- y hidroxialcanopolifosfónicos o bien ácidos fosfonocarboxílicos. Ejemplos son el ácido propan-1,2,3-trifosfónico, el ácido butan-1,2,3,4-tetrafosfónico, el ácido polivinilfosfónico, el ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, el ácido 1-amino-1-fenilmetan-1,1-difosfónico, el ácido aminotrimetilentrifosfónico, el ácido metilamino- ó etilaminodimetilendifosfónico, el ácido etilen-diaminotetrametilentetrafosfónico, el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, el ácido 2-fosfono-butan-1,2,4-tricarboxílico, el ácido 2-fosfonobutan-2,3,4-tricarboxílico y los copolímeros del ácido vinilfosfónico y ácido acrílico.

Además son adecuados los emulsionantes del tipo de los ésteres parciales del ácido fosfórico (3). Por lo general se trata en estos de ésteres con 1 - 2 moles, especialmente con unos 1,5 moles de un alcohol preferentemente saturado con 3 a 20 átomos de carbono en la cadena alquilo por mol de ácido fosfórico. Productos especialmente adecuados son los ésteres de alcoholes con 4 hasta unos 10 átomos de carbono, especialmente, por ejemplo, los ésteres con aproximadamente 1,5 moles de alcohol butílico o alcohol isooctílico.

En los agentes tensioactivos no iónicos empleados según la presente invención (4) se trata de compuestos prácticamente insolubles en agua. Su punto de enturbiamiento - determinado según DIN 53 917 en solución acuosa de



diglicol butílico - se encuentra en la mayoría de los casos en 90° y por debajo, preferentemente en 85° y por debajo. Por lo tanto, los puntos de enturbiamiento en agua - a determinar en soluciones al 1 % - se encuentran en los compuestos adecuados por debajo de los 55°C, preferentemente por debajo de los 35°C. En productos especialmente adecuados se encuentra el punto de enturbiamiento en agua por debajo de la temperatura ambiente. Los productos mejor adecuados se han de caracterizar porque en agua - una parte de agente tensioactivo por 19 partes en peso de agua - se han de poder dispersar bajo ligero, en caso dado también bajo fuerte agitación, y si es necesario bajo aumento de la temperatura hasta por encima del punto de fusión del agente tensioactivo, de manera que al enfriar a temperatura ambiente formen una dispersión lechosa, en caso dado solidificada en forma gelatinosa. Los puntos de enturbiamiento determinados según DIN 53917 se encuentran generalmente como mínimo en 40°C, preferentemente en como mínimo 55°C.

Las indicaciones sobre la dispersabilidad en agua, o bien sobre los puntos de enturbiamiento se refieren a los agentes de estabilización de la clase de los tensioactivos individuales en su forma técnicamente pura, por ejemplo, como mezcla estática de productos de etoxilación, tal y como se obtienen en la etoxilación de la fracción alcohol graso, ácido graso, amida de ácido graso ó amina grasa.

Los agentes de dispersión adecuados según la presente invención se encuentran especialmente entre los agentes tensioactivos no iónicos que como resto hidrófobo llevan un resto alquilo o bien alquenilo de cadena larga, en la mayoría de los casos conteniendo 10 - 20, preferentemente 12 -



18 átomos de carbono. El resto alquilo, o bien alquenilo es en la mayoría de los casos de cadena recta, pero también se hallan productos adecuados entre los compuestos con restos hidrófobos de cadena ramificada. Los restos hidrófobos insaturados están en la mayoría de los casos simplemente insaturados, tal como el resto de ácido oléico que se encuentra con especial frecuencia.

El grupo hidrófilo se forma en la mayoría de los casos por restos de polialcoholes, tales como restos de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol ó glicerina que a través de grupos éster, amida, éter ó amino están enlazados con el resto hidrófobo. Son de destacar especialmente los productos de adición de óxido etilénico.

De entre los productos de adición de óxido etilénico con igual punto de enturbiamiento se da generalmente preferencia a aquellos con el resto hidrófobo mas largo, de C_{14} - C_{18} .

Un grupo importante de compuestos adecuados se encuentra entre los ésteres de ácido carboxílico y amidas de ácido carboxílico. Especialmente adecuados como agentes de dispersión en el sentido de la invención son las mono- y dietanolamidas de ácidos carboxílicos con 10 - 20, preferentemente 12 - 18 y, especialmente, 12 - 14 átomos de carbono. Los compuestos se derivan preferentemente de ácidos carboxílicos saturados y de cadena recta. Los productos se pueden derivar sin embargo también de ácidos carboxílicos insaturados, especialmente simplemente insaturados. Como componente amina, del cual se deriva la amida adecuada según la presente invención, entran especialmente en consideración la monoetanolamina y dietanolamina. Un producto especialmente ade-



5 cuando es, sin embargo, también la amida derivada de uno de los ácidos carboxílicos arriba definida y de la N-(hidroxi-
etil)-etilendiamina. Las amidas adecuadas se pueden conside-
rar como productos de reacción de amidas de ácido carboxíli-
co con óxido etilénico. El número de las unidades de óxido
etilénico se encuentra en la mayoría de los casos entre 1 y
6 y, especialmente, entre 1 y 4 tienen preferencia.

10 Los agentes de dispersión en forma de éster se derivan de los mismos ácidos carboxílicos como los agentes de dispersión en forma de amida; como en las amidas, se de-
rivan los ésteres de ácidos grasos o de mezclas de ácidos gra-
sos, especialmente de los margenes de longitud de cadena arri-
ba mencionados, que pueden ser origen natural o sintético.
15 Como estabilizadores de la suspensión en forma de éster son adecuados los productos que se pueden considerar como produc-
tos de adición de ácidos carboxílicos con óxido etilénico,
asi, por ejemplo, los productos de adición de ácidos carbo-
xílicos con 1, 2 ó 3 moles de óxido etilénico por mol de áci-
do carboxílico. Pero también entran en consideración los
20 productos con, por ejemplo, 4 a 10 unidades de óxido etilé-
nico.

25 Como componente alcohol se pueden presentar sin embargo en los ésteres tensioactivos también polialcoho-
les con más de 2 grupos hidroxilo, asi, por ejemplo, glicerina.

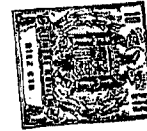
30 Ejemplos de estabilizadores de la suspensión del tipo amida o bien éster, que son especialmente adecuados, son los compuestos: monoetanolamida de ácido laurínico, mono-
etanolamida de ácido graso de coco, monoetanolamida de ácido
miristínico, monoetanolamida de ácido palmitínico, monoeta-



nolamida de ácido estearínico, monoetanolamida de ácido oléico, monoetanolamida de ácido graso de sebo y las dietanolamidas derivadas de los mismos ácidos grasos y las amidas derivadas de N-(hidroxietil)-etilendiamina. Como agentes de esta-
5 bilización de la clase éster sean mencionados los productos de adición de 1 y 2 moles de óxido etilénico con ácido graso de coco y de propilenglicol o bien de glicerina con ácido estearínico ó ácido palmitínico.

Dietanolaminas especialmente adecuadas son
10 la dietanolamida del ácido laurin-miristínico - la dietanolamida de una mezcla de ácido graso de ácido laurínico y ácido miristínico - y la dietanolamida de ácido oléico.

Otro grupo adecuado de estabilizadores se encuentra entre los productos de etoxilación de alcoholes que
15 llevan 10 a 20 átomos de carbono, preferentemente saturados, con 1 a 8 moles de óxido etilénico por mol del alcohol. Preferentemente se trata en estos productos de etoxilación de productos con 2 a 7, especialmente con 2 a 6 moles de óxido etilénico por mol del alcohol; aquí es especialmente conve-
20 niente emplear, dentro del margen de la invención, derivados de alcoholes de cadena recta. Sin embargo también se pueden emplear derivados de alcoholes de cadena ramificada, especialmente de alcoholes obtenidos por oxosíntesis. Tienen especial preferencia los derivados de alcoholes que llevan 16
25 a 18 átomos de carbono, preferentemente saturados y preferentemente de cadena recta. Pero también se pueden emplear los productos de etoxilación de alcoholes que llevan 12 y, especialmente 14 átomos de carbono, siendo especialmente adecuados entonces los productos con 1 - 5 moles de óxido etilénico,
30 co, especialmente con 2 - 4 moles de óxido etilénico por mol



del alcohol.

Los productos de etoxilación empleados según la presente invención, por lo general, no son compuestos químicamente unitarios, sino mas bien mezclas ordinarias, en las que se encuentran productos de adición de distinto grado de etoxilación en repartición estadística uno al lado del otro - inclusive el grado de etoxilación "0", que se presenta en la mayoría de los casos aún en el producto de partida no etoxilado en reducida cantidad. En los productos de etoxilación empleados según la presente invención se trata de compuestos prácticamente insolubles en agua, su punto de enturbiamiento - determinado según DIN 53917 en solución acuosa de butildiglicol - se encuentra generalmente en la zona entre unos 55 y 85°C. Productos típicos, empleados con preferencia, son los productos de etoxilación de alcohol graso saturados, derivados de ácidos grasos de sebo, que con un grado de etoxilación de 2, 4, 5 o bien 7 moles de óxido etilénico por mol del alcohol graso presentan puntos de enturbiamiento de 58, 71, 77 o bien 83°C.

También el componente alcohol - por ejemplo, C₁₆₋₁₈ - es en la mayoría de los casos una mezcla industrial, donde pueden estar presentes también alcoholes con más y/o menos átomos de carbono - en la mayoría de los casos en cantidades subordinadas de, por ejemplo, hasta un 15 %. Respecto a proporciones que se encuentran por encima vale lo indicado más abajo sobre los ulteriores componentes en caso dado existentes.

En lugar de los productos de etoxilación mencionados se pueden emplear también los correspondientes productos de etoxilación de aminas grasas, esto es, especialmen-



te los productos de etoxilación de aminas primarias, preferentemente saturadas, que lleven 16 - 18 átomos de carbono, con 1 a 8 moles de óxido etilénico por mol de la amina. También aquí han demostrado ser bien adecuados los productos con 2 a 5 moles de óxido etilénico por mol de la amina.

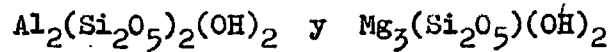
Como productos de alquilfenol adecuados con un punto de enturbiamiento inferior a la temperatura ambiente, o bien por debajo de 85°C según DIN 53917, son los productos de adición de nonilfenol-óxido etilénico con 5 a 8 moles de óxido etilénico por mol del fenol. Tienen preferencia los productos de adición con 6 a 7 moles de óxido etilénico.

Como agentes tensioactivos del tipo sulfonato (5) entran en consideración los alquilbencenosulfonatos (C₉₋₁₅-alquilo), olefinsulfonatos, es decir, las mezclas de alquen- y hidroxialcansulfonatos, así como disulfonatos, tal y como se obtienen por ejemplo, de C₁₂-C₁₈-monoolefinas con enlace final o en posición interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y ulterior hidrólisis a continuación alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los alcansulfonatos que se obtienen de C₁₂-C₁₈-alcanos por sulfocloración o sulfoxidación y ulterior hidrólisis o bien neutralización, o bien por adición de bisulfito a olefinas, así como los ésteres de ácidos α -sulfograsos, por ejemplo, los ácidos α -sulfónicos de ésteres de metilo o de etilo de los ácidos grasos hidrogenados de coco, de palma o de sebo.

Otros agentes de dispersión (6) adecuados según la presente invención son los silicatos insolubles en agua, pero esponjables, de la clase de las arcillas que, contrario a los silicatos de aluminio a suspender según la pre-



sente invención presentan una estructura de estratos en lugar de una rejilla espacial de tres dimensiones. Los silicatos de estructura de estratos esponjables se denominan smectitas. Se trata aquí de compuestos que corresponden a las fórmulas generales



Ejemplos son: bentonita, montmorillonita, volchonskoita, nontronita, hectorita, saponita, sauconita y vermiculita. Según su origen presentan estas arcillas esponjables, ya que están

capacitadas para el intercambio de cationes, aún cationes tales como, por ejemplo, sodio, potasio o calcio. Son igualmente adecuados los productos de origen natural y los obtenidos sintéticamente, si bien en los productos sintéticos está frecuentemente dada la ventaja de una mayor pureza.

El tamaño de partícula de estos silicatos de estratos se encuentra en la mayoría de los casos por debajo de unos 50 μ , siendo especialmente adecuados los tipos pobres en calcio.

Además de los agentes de dispersión individuales mencionados se pueden emplear las mezclas, observándose en distintos casos un efecto sinérgico. Por ejemplo ha demostrado ser ventajoso la adición de talgamina, celulosa carboximetilica, poliacrilato reticulado, ácido algínico a las suspensiones tensio-estabilizadas. Otra clase de compuestos que mejoran más aún las propiedades de las suspensiones estalizadas según la presente invención son los ácidos grasos de cadena larga. En estos se trata de ácidos grasos naturales o sintéticos, preferentemente saturados, en la mayoría de los casos con 10 - 20 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo, ácido graso de sebo.



5 Las suspensiones acuosas especialmente preferentes dentro del margen de la presente invención se componen esencialmente de como mínimo un 20 % del componente A, estando dado el límite superior del contenido en A por el límite de su capacidad de fluir y se encuentra en la mayoría de los casos en un 42 % en peso. Tienen especial preferencia las concentraciones entre un 25 y 40 % en peso, especialmente entre un 28 y 38 % en peso. Para la práctica el margen más importante se encuentra entre un 30 y 38 % en peso.

10 La cantidad de componente B a emplear depende esencialmente del grado de estabilización deseado en las suspensiones. Por lo general se encuentra la concentración de las suspensiones de la presente invención en componente B en aproximadamente un 0,5 a 6, más frecuentemente entre un 0,8 y 6 % en peso, referido al peso total de la suspensión acuosa. Preferentemente se encuentra esta en la zona entre aproximadamente un 1 a 4 % en peso y, en la mayoría de los casos convenientemente en un 1,3 a 3 % en peso aproximadamente. Como la viscosidad de las suspensiones es influenciada por el contenido en componente B, se puede tener en caso dado en consideración la viscosidad deseada en la selección de la concentración del componente B.

25 En los silicatos de aluminio de partícula más fina se emplearan para la estabilización cantidades más reducidas de componente B que en los productos de partículas más bastas. Así, por ejemplo, las suspensiones de silicato de aluminio en las cuales un 90 % y más de las partículas tienen un tamaño entre 1 y 8 μ , se pueden estabilizar ya mediante un contenido en agente de dispersión de un 0,5 a 1 % en peso también como los productos de tamaño de partícula me-

30



5 dio de 10 - 12 μ con un contenido en agente de dispersión de un 1 - 2 %. En estas indicaciones se trata solamente de valores indicativos; las cantidades de empleo adecuadas de componente B se determinarán en casos concretos según las necesidades de cada caso.

10 Suspensiones acuosas especialmente preferentes dentro del margen de la presente invención se componen esencialmente de como mínimo un 20 % del componente A, como mínimo de aproximadamente un 0,5 %, preferentemente como mínimo de aproximadamente un 0,8 % del componente B y de agua.

15 Además de los componentes indicados están presentes sales inorgánicas o bien hidróxidos, en caso dado provenientes de la precipitación o bien de la obtención en cualquier otra forma de los silicatos de aluminio; así pueden estar presentes, por ejemplo, aún reducidas cantidades de hidróxido sódico en exceso o carbonato o bicarbonato sódico formado de éste por adsorción de dióxido de carbono, o también puede estar presente, por ejemplo, el ión sulfato cuando para la obtención del silicato de aluminio como producto de partida aluminoso se emplea sulfato de aluminio.

20 En principio, las suspensiones acuosas pueden contener, además de los mencionados componentes A y B y además de los materiales que quedan en caso dado de los productos de partida para la obtención de estos componentes, también otros componentes en cantidades comparativamente reducidas. Si está prevista una ulterior elaboración de las suspensiones a agentes de lavado y de limpieza, entonces se trata en estos compuestos adicionalmente existentes naturalmente
30 te en forma conveniente de sustancias que sean adecuadas como



componentes para los agentes de lavado y de limpieza. Una referencia sobre la estabilidad de las suspensiones la da un simple ensayo en el cual se prepara una suspensión de silicato de aluminio de la concentración deseada - por ejemplo, el 31 % - que contiene un agente de dispersión según la presente invención y en caso dado ulteriores sustancias, por ejemplo, componentes de agente de lavado, tal como trifosfato pentasódico, en distintas cantidades. La influencia de la sustancia agregada se puede apreciar visualmente en el comportamiento de sedimentación de la suspensión. Después de reposar durante 24 horas una suspensión preferente deberá haberse depositado como máximo de manera que la solución clara sobrenadante, o bien liberada de las partículas de silicato no ascienda más de un 20 %, preferentemente no más de un 10, especialmente no más de un 6 % de la altura total. Por lo general la cantidad de los aditivos se deberá mantener de manera que la suspensión, después de reposar durante 12 horas, preferentemente durante 24 horas y, en especial, también después de reposar durante 48 horas en el depósito de almacenamiento y en las tuberías o bien mangas, aún se pueda volver a bombear impecablemente. El comportamiento de sedimentación de las suspensiones que en caso dado aun contienen ulteriores componentes se comprueba temperatura ambiente, con una altura total de la suspensión de 10 cm. En suspensiones especialmente preferentes la solución clara sobrenadante se encuentra también de 4 días y, en especial, después de 8 días aún dentro del margen indicado; también son después de 4 días o bien de 8 días impecablemente bombeables. También estas indicaciones de la estabilidad de la suspensión dan solo referencias; depende de cada caso individual la estabili-



dad de suspensión que se ha de ajustar. Al emplear las sus-
pensiones de la presente invención como suspensiones madre
para su almacenamiento durante largo tiempo en un depósito
del cual se han de extraer según sea necesario mediante bom-
5 bas, puede ser conveniente mantener reducida la proporción
de los demás componentes, por ejemplo, de los agentes de la-
vado y de limpieza o bien prescindir totalmente de ellos.

Las suspensiones se pueden obtener mediante
una simple mezcla de sus componentes, pudiéndose emplear los
10 silicatos de aluminio, por ejemplo, como tales ó - en caso
dado provenientes de su obtención - ya húmedos o bien en sus-
pensión acuosa. Es especialmente ventajoso introducir los
silicatos de aluminio aún húmedos de su obtención, por ejem-
plo, como torta de filtración, en una dispersión en agua del
15 componente B. Preferentemente esta dispersión del componente
B estará algo calentada, por ejemplo, a 50 - 70°C.

Naturalmente también se pueden emplear silica-
tos de aluminio ya secados, es decir, liberados del agua ad-
herida, en caso dado aun presentando agua ligada.

Un procedimiento especialmente adecuado para
20 la obtención de las suspensiones de la presente invención
es el siguiente: Se precipita el silicato de aluminio median-
te mezcla de aluminato sódico y soluciones de silicato sódi-
co. Estas soluciones contienen mas alcalinidad, esto es, cal-
25 culado, más hidróxido sódico al que es necesario para el des-
arrollo del silicato de aluminio terminado, de manera que en
la suspensión de silicato de aluminio, que se obtiene como
producto de precipitación directa, existe un exceso de hi-
dróxido sódico. Esta solución se concentra por separación
30 por filtración de una parte de la lejía madre sobrenadante y



a continuación se libera con agua del hidróxido sódico aún existente de manera que el contenido en hidróxido sódico en la solución se encuentre por debajo de aproximadamente un 5 %, preferentemente por debajo de un 3.0 hasta por debajo de un 2 %. El hidróxido sódico que queda se neutraliza mediante adición de un ácido, especialmente de ácido sulfúrico acuoso, hasta que la suspensión obtenida tenga un pH en la zona entre 7 y 12 aproximadamente, especialmente entre 8,5 y 11,5 aproximadamente. A esta suspensión se le agrega la cantidad de agente de dispersión necesaria para alcanzar el grado de estabilización deseado, pudiéndose efectuar la adición antes o después de la neutralización parcial.

Aquí es especialmente conveniente efectuar la neutralización parcial, como mínimo parcialmente, con un agente de dispersión de carácter ácido, esto es, por ejemplo, con un ácido policarboxílico macromolecular, o ácido alquilbencenosulfónico, como arriba definido. Estos agentes de dispersión de carácter ácido se pueden emplear por lo tanto, como ácidos para la neutralización y sustituir así los ácidos no estabilizadores, tales como, por ejemplo, el mencionado ácido sulfúrico, total o parcialmente, o sea al separar los sólidos. Las suspensiones de la presente invención se caracterizan por una alta estabilidad, así como por ulteriores ventajas. Su efecto estabilizador es especialmente valioso en los silicatos de aluminio con tamaños de partículas entre 5 y 30. Son bombeables, de manera que permiten una sencilla manipulación de los silicatos de aluminio húmedos. También después de una larga interrupción en el proceso de bombeo, las suspensiones se pueden volver a bombear impecablemente. Debido a su alta estabilidad, las suspensiones se pueden



transportar también en vehículos cisterna o de depósitos sin que sea de temer la formación de residuos inservibles o molestos. Resultan así las suspensiones excelentemente adecuadas como forma de suministro de los silicatos de aluminio para su entrega a, por ejemplo, los fabricantes de agentes de lavado.

Las suspensiones se pueden almacenar a temperatura ambiente y también a temperaturas más elevadas, transportar a través de tuberías, bombas o de cualquier otra forma. En la mayoría de los casos se efectúa la manipulación de las suspensiones a temperaturas entre temperatura ambiente y - con principal preferencia - unos 60°C.

Las suspensiones de la presente invención son especialmente adecuadas para la ulterior elaboración de productos a aparecer secos, fluibles o bien capaces de fluir, esto es, por ejemplo, para la obtención de agentes desendurecedores del agua pulverulentos, por ejemplo, por vía de secado por pulverización. Por lo tanto las suspensiones son de considerable importancia en la fabricación de silicatos de aluminio pulverulentos. No se presentan residuos molestos en la alimentación de la suspensión acuosa al aparato secador. Además se ha demostrado que las suspensiones de la invención permiten una elaboración a productos extraordinariamente libres de polvo.

Debido a su especial estabilidad las suspensiones según la presente invención se pueden emplear ya como tales, es decir, sin ulterior elaboración con o sin ulteriores aditivos de efecto lavador, blanqueador y/o limpiador, por ejemplo, como agentes desendurecedores del agua, agentes de lavado o de limpieza y especialmente como agentes



de fregado líquidos con mayor estabilidad de suspensión.

5 Un empleo especialmente importante de la suspensión es la ulterior elaboración a agentes de lavado y de limpieza a aparecer secos, fluidos o capaces de fluir, que además de los componentes de la suspensión contienen ulte-
riores compuestos.

10 Las suspensiones de la presente invención son especialmente adecuadas para la obtención de los agentes de lavado y de limpieza descritos en las solicitudes de patente mas antiguas P 24 12 837.8-41, P 24 12 836.7-15 y P 24 12 839.0 y todas las indicaciones para su obtención, respecto a las sustancias contenidas y a las proporciones cuantita-
tivas de las sustancias contenidas valen aquí en forma correspondiente.

15 La invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento para la obtención de productos fluidos, pulverulentos conteniendo silicatos de aluminio insolubles en agua, como arriba definidos, en el cual se parte de una mezcla previa acuosa, fluible de los distintos componentes
20 de los agentes y en la forma usual se prepara un producto fluible. El procedimiento se caracteriza porque los silicatos de aluminio se emplean en forma de las suspensiones según la presente invención. Las suspensiones de la presente invención se pueden elaborar según cualquier procedimiento
25 conocido arbitrario a los agentes de lavado y de limpieza sólidos fluidos.

30 En especial se parte para la obtención de agentes de lavado y de limpieza pulverulentos, fluidos según el procedimiento de la presente invención mezclando una suspensión según la presente invención - por ejemplo, de un de-



pósito de almacenamiento - como mínimo con un componente de efecto lavador, blanqueador o limpiador del agente a preparar y transformando a continuación la mezcla según un procedimiento arbitrario en el producto pulverulento. Ventajosamente se agrega un formador de complejo, es decir, un compuesto que sea capaz de ligar en forma compleja los iones de metal alcalino responsables de la dureza del agua, especialmente los iones de magnesio y de calcio.

5
10 Por lo general, en la preparación de los agentes de lavado según la presente invención se reúne la suspensión según la presente invención preferentemente como mínimo con un agente tensioactivo hidrosoluble no perteneciente a los posibles componentes del componente B.

15 Para la obtención de los agentes de lavado y de limpieza existen distintas variantes.

20 Por ejemplo, las suspensiones según la presente invención se pueden reunir con sustancias capacitadas para ligar agua de cristal, convenientemente mediante pulverización de la suspensión sobre los compuestos capacitados para ligar agua de cristal presentado en un mezclador, de manera que por el constante mezclado se obtenga finalmente un producto sólido aparentemente seco. Preferentemente se mezclan las suspensiones de la presente invención sin embargo en forma de "slurry" sometiéndolos como mínimo con otro compuesto de efecto lavador, blanqueador o limpiador al secado por pulverización. Aquí se presentan ulteriores ventajas sorprendentes de las suspensiones de silicato de aluminio reivindicadas. Se ha demostrado que al emplear las suspensiones de la presente invención en el secado por pulverización se
25
30 pueden obtener productos muy pobres en polvo. Los productos



obtenidos por secado por pulverización presentan una alta capacidad ligadora de calcio y se humectan bien.

Los agentes de lavado de la presente invención es decir, los agentes de lavado que se han obtenido empleando las suspensiones arriba descritas, pueden estar compuestos de distintas formas. Por lo general contienen estos como mínimo un agente tensioactivo no perteneciente a los agentes de dispersión empleados según la presente invención, que se presentan en las suspensiones de silicato de aluminio reivindicadas, hidrosoluble; Por lo general, los agentes de lavado y de limpieza de la invención pueden concordar con el margen de las solicitudes de patente arriba mencionadas en lo que respecta a sus recetas. Estos contienen, además de como mínimo un compuesto de efecto lavador, blanqueador o limpiador y que sea orgánico o inorgánico, como compuesto ligador de calcio un silicato de aluminio como arriba definido. Además, tales agentes pueden contener ulteriores agentes auxiliares y aditivos usuales, en la mayoría de los casos presentes en cantidades inferiores. Respecto a ulteriores detalles se hace referencia a las solicitudes de patente anteriores mencionadas. Las indicaciones efectuadas valen también aquí.

El contenido en silicato de aluminio de tales agentes se puede encontrar en la zona entre un 5 y 95, preferentemente entre 15 y 60 %.

Los agentes de la presente invención pueden contener además formadores de complejos o bien agentes de precipitación para el calcio, cuyo efecto, según la naturaleza química del agente, se aprecia preferentemente en contenidos entre un 2 y 15 %.

En los agentes pobres en fósforo la propor-



ción de los fosfatos inorgánicos y/o de los compuestos de fósforo orgánico no deberá ser superior a un contenido en P total en el agente de un 6 %, preferentemente de un 3 %.

5 Como ulteriores compuestos de efecto lavador, blanqueador o limpiador, contenido en los agentes de lavado y de limpieza, entran en consideración, por ejemplo, los agentes tensioactivos no previstos en el componente B según la presente invención, estabilizadores o inhibidores de la espuma de la clase de los tensioactivos o no tensioactivos, 10 reblandecedores de textiles, sustancias de armazón de reacción neutra o alcalina, agentes de blanqueo de efecto químico, así como estabilizadores y/o activadores para estos. Otros agentes auxiliares y aditivos, en la mayoría de los casos presentes en cantidades reducidas, son, por ejemplo, 15 inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, portadores de la suciedad, enzimas, blanqueadores o aclaradores, colorantes y odorantes.

La composición de agentes de lavado de textiles típica, a emplear en la zona de temperaturas entre 50 y 20 100°C se encuentra dentro del margen de la siguiente receta:

- 3 - 30 % de agentes tensioactivos aniónicos, y/o zwitteriónicos, y/o no iónicos, incluyendo los agentes tensioactivos empleados según la presente invención, preferentemente un 5 - 30 %
- 25 5 - 70 % de silicatos de aluminio (referido a AS),
- 2 - 45 % de formadores de complejos para calcio, incluyendo los formadores de complejos del componente B,
- 0 - 50 % de alcalis de lavado no capacitados para la formación de complejos (sustancias de armazón alcalinas),

30



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

5 Sigue a continuación una enumeración de sustancias adecuadas para su empleo en los agentes de la presente invención.

10 Los agentes tensioactivos contienen en la molécula como mínimo un resto orgánico hidrófobo y un grupo aniónico, zwitteriónico o no iónico que le haga soluble en agua. En el resto hidrófobo se trata en la mayoría de los casos de un resto hidrocarburo 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.

15 Como agentes tensioactivos aniónicos se pueden emplear, por ejemplo, los jabones de ácidos grasos naturales o sintéticos, preferentemente saturados, en caso dado también como ácidos resínicos o nafténicos. Agentes tensioactivos aniónicos sintéticos adecuados son aquellos del tipo 20 de los sulfonatos, sulfatos y de los carboxilatos sintéticos.

25 Agentes tensioactivos del tipo sulfato adecuados son los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes primarios (por ejemplo, de alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo ó alcohol oléilico) y aquellos de alcoholes secundarios. Además son adecuadas las alcanolamidas de ácido graso sulfatadas, monoglicéricos de ácido graso o los productos de reacción de 1 - 4 moles de óxido etilénico con alcoholes grasos primarios o secundarios o alquilfenoles.

30 Como agentes tensioactivos no iónicos, que pueden estar presentes junto con los productos de etoxilación

empleados según la presente invención son de mencionar especialmente los productos de adición de 9 - 40, preferentemente 9 - 20 moles de óxido etilénico con 1 mol de alcohol graso.

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

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

10 Como sustancias de armazón son adecuados tanto los compuestos que son capaces de ligar calcio en forma compleja como también aquellos que no tienen esta capacidad. Entre estos últimos se encuentran, por ejemplo, los bicarbonatos, carbonatos, boratos o silicatos de los alcalis, los
15 sulfatos alcalinos así como las sales alcalinas de ácidos sulfónicos, carboxílicos o sulfocarboxílicos orgánicos, no capilaractivos, conteniendo 1 - 8 átomos de carbono. Como ejemplo sean mencionadas las sales hidrosolubles del ácido benceno-, tolueno- ó xilenosulfónico, así como las sales hidrosolubles del ácido sulfoacético, ácido sulfobenzoico o
20 de ácidos sulfodicarboxílicos. Como sustancias de armazón formadoras de complejos son adecuados el trifosfato, así como un gran número de formadores de complejos orgánicos conocidos del tipo de los ácidos policarboxílicos, entre los cuales también
25 bien se cuentan los ácidos policarboxílicos polímeros, de los ácidos aminocarboxílicos, ácidos fosfóricos, ácidos fosfonocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, carboxialquilésteres, etc.

30 Como agentes de blanqueo son adecuados los compuestos que ceden H_2O_2 en solución acuosa, tales como por



ejemplo, perborato, o sustancias suministradoras de cloro. Otros aditivos, generalmente presentes en reducidas cantidades son, por ejemplo, los estabilizadores de espuma o los inhibidores de espuma, los reblandecedores de textiles, estabilizadores y/o activadores para los agentes de blanqueo, inhibidores de la corrosión, sustancias antimicrobiales, portadores de la suciedad, enzimas, blanqueadores, colorantes y odorantes; etc.

Los productos obtenidos según la presente invención se pueden emplear en numerosos terrenos de la industria y del hogar para los mas distintos cometidos de limpieza. Ejemplos de tales campos de aplicación son la limpieza de aparatos, recipientes de madera, de material sintético, de metal, de cerámica, de vidrio, etc. en la industria y en los servicios industriales, la limpieza de muebles, paredes, pisos, de objetos de cerámica, vidrio, metal, madera, materiales sintéticos, la limpieza de superficies pulidas o lacadas en el hogar, etc. Un terreno de aplicación especialmente importante es el lavado de textiles de toda clase en la industria, en lavanderías industriales y en el hogar.

Obtención de los silicatos de aluminio

Se describe primeramente la síntesis de los silicatos de aluminio empleados en las suspensiones de la presente invención y para los cuales no se reivindica protección. La descripción es, por lo demás, puramente ilustrativa; asimismo se pueden emplear otros procedimientos conocidos para la obtención de los silicatos de aluminio.

α) La solución de silicato de aluminio se mezcló en un recipiente de 15 litros de capacidad, bajo fuerte agitación con

la cantidad calculada de solución de silicato sódico (temperatura de las soluciones: 20 - 80°C). Se formó así bajo reacción exotérmica, como producto de precipitación primario, un silicato de aluminio sódico amorfo a los rayos X. Después de agitar fuertemente durante 10 minutos, la suspensión del producto de precipitación bien

1. se siguió elaborando directamente, es decir, sin cristalización, o bien

2. con el fin de cristalizar se dejó durante 3 - 6 horas a 80°C,

después de lo cual según el análisis de la estructura por rayos X se habían obtenido productos cristalinos.

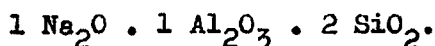
β) De las suspensiones se separó por filtración la lejía madre. La torta de filtración residual se lavó con agua desionizada y después se mezcló con agua desionizada bajo formación de la suspensión β1 (de α1) o bien β2 (de α2).

γ) Un silicato de aluminio microcristalino se preparó mezclando la solución de aluminato diluida con agua desionizada con la solución de silicato, agitándose para ello con un agitador intenso de altas revoluciones (10.000 r.p.m.; fabricación "Ultraturrax" de la firma Janke u. Kunkel, IKA Werk, Stauffen/Breisgau/República Federal Alemana). Después de agitar fuertemente durante 10 minutos se trasladó la suspensión del producto de filtración amorfo a un depósito 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 cristalina y lavar ulteriormente con agua desionizada, hasta que el agua de lavado saliente tuviese un pH de unos 10, se secó el residuo de filtración, después se molturó en un molino de bolas y en



5 separador centrífugo (Separador Mikroplex de la firma Alpine, Augsburg, República Federal Alemana) se separó en dos fracciones de las cuales la mas finas no contenía partículas superiores a 10 μ . De la fracción fina se preparó una suspensión en agua desionizadas (γ 1). Una suspensión correspondiente se preparó sin el proceso de secado y descomposición en dos fracciones; esto es, el residuo de filtración aún húmedo, con distinto contenido en agua, se introdujo en agua; la suspensión obtenida se denomina γ 2. En lugar de por 10 filtración se efectuó la separación de los silicatos de la mayor parte de agua aun existente, en parte, también por centrifugación.

15 Los silicatos de aluminio obtenidos tenían calculados como productos anhidro (= AS) aproximadamente la siguiente composición:



La capacidad ligadora de calcio de los productos precipitados se obtuvo en 150 - 175 mg de CaO/g de sustancia activa. Esto se determinó como sigue:

20 1 litro de una solución acuosa conteniendo 0,594 g de CaCl_2 (= 300 mg de CaO/l = 30° dureza alemana) y ajustada con NaOH diluido a un pH de 10 se mezcla con 1 g de silicato de aluminio (referido al AS). Después se agita la suspensión durante 15' a una temperatura de 22°C (\pm 2°C). Después de 25 separar por filtración el silicato de aluminio se determina la dureza residual x del filtrado. De esto se calcula la capacidad ligadora de calcio en mg de CaO/g de AS según la fórmula:

$$(30 - x) \cdot 10.$$



Condiciones de obtención para el silicato de aluminio I:

Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato
de la composición: 17,7 %
de Na₂O, 15,80% de Al₂O₃,
66,6 % de H₂O

0,15 kg de sosa caústica

9,420 kg de agua

2,445 kg de una solución de silicato
sódico al 25,8 % prepara-
rada de silicato comercial
y ácido silícico fácilmen-
te soluble en alcali, de la
composición 1 Na₂O . 6,0
SiO₂

5

10

15

Cristalización: 24 horas a 80°C

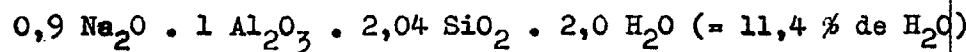
Secado: 24 horas a 100°C

Composición: 0,9 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,04 SiO₂ . 4,3
H₂O (= 21,6 % de H₂O)

Grado de cristalización: totalmente cristalino

20

Secando en producto así obtenido durante 1 ho-
ra a 400°C se obtiene un silicato de aluminio Ia de la com-
posición:



que asimismo es adecuado para los fines de la presente inven-
ción.

25

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio II:

Precipitación: 2,115 kg de solución de aluminato.
de la composición: 17,7 %



de Na₂O, 15,8 % de Al₂O₃,
66,5 % de H₂O

0,585 kg de sosa cáustica
9,615 kg de agua

5 2,685 kg de una solución de silicato sódico de la composición 1 Na₂O . 6 SiO₂ (obtenida como indicado bajo I)

Cristalización: 24 horas a 80°C

10 Secado: 24 horas a 100°C y 20 Torr

Composición: 0,8 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,655 SiO₂ . 5,2 H₂O

Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad ligadora de calcio: 120 mg de CaO/g de AS

15 También este producto se puede deshidratar mediante secado ulterior (1 hora a 400°) hasta la composición: 0,8 Na₂O . 1 Al₂O₃ . 2,65 SiO₂ . 0,2 H₂O; este producto de deshidratación IIa es asimismo adecuado para los fines de la presente invención.

20 Los silicatos de aluminio I y II muestran en el diagrama de difracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia:

Valores d, recogidos con radiación Cu-K_α en Å

	I	II
25	-	14,4
	12,4	-
	-	8,8
	8,6	-
	7,0	-
30	-	4,4 (+)



	4,1 (+)	-
	-	3,8 (+)
	3,68 (+)	-
	3,38 (+)	-
5	3,26 (+)	-
	2,96 (+)	-
	-	2,88 (+)
	-	2,79 (+)
	2,73 (+)	-
10	-	2,66 (+)
	2,60 (+)	-

Es desde luego posible que en el diagrama de difracción de rayos X no se presenten todas estas líneas de interferencia, especialmente cuando los silicatos de aluminio no están totalmente cristalizados. Por esta razón se caracterizan los valores d más importantes para la caracterización de estos tipos con "(+)".

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio VIII:

Precipitación: 2,115 kg de solución de aluminato de la composición: 17,7 % de Na₂O, 15,8 % de Al₂O₃, 66,6 % de H₂O

0,585 kg de sosa cáustica

9,615 kg de agua

2,685 kg de una solución al 25,8 % de silicato sódico de la composición: 1 Na₂O · 6 SiO₂

Cristalización: no ha lugar

Secado: 24 horas a 100°C



Composición: $0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X

Capacidad de ligar calcio: 60 mg de CaO/g de AS

5 Condiciones para la obtención de silicato de aluminio IX:

Precipitación: 3,41 kg de solución de aluminato de la composición 21,4 % de Na_2O , 15,4 % de Al_2O_3 , 63,2 % de H_2O

10 10,46 kg de agua

1,13 kg de una solución al 34,9 % de silicato sódico de la composición: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$

15 Cristalización: no ha lugar

Secado: 24 horas a 100°C

Composición: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 1,4 \text{ H}_2\text{O}$

Grado de cristalización: amorfo a los rayos X

Capacidad ligadora de calcio: 120 mg de CaO/g de AS

20 Condiciones para la obtención de silicato de aluminio XXm:

Precipitación: 0,76 kg de solución de aluminato de la composición: 36,0 % de Na_2O , 59,0 % de Al_2O_3 , 5,0 % de H_2O

25 0,94 kg de sosa cáustica

9,49 kg de agua

3,94 kg de una solución de silicato sódico comercial de la com-



posición 8,0 % de Na_2O , 26,9

% de SiO_2 , 65,1 % de H_2O

Cristalización: 12 horas a 90°C

Secado: 12 horas a 100°C

5 Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,1 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

Grado de cristalización: totalmente cristalino

Capacidad ligadora de calcio: 110 mg de CaO/g de AS.

Ejemplos

Las abreviaciones empleadas a continuación

10 significan:

"TA + x EO" un producto de adición de x moles de EO por mol de alcohol graso obtenido por reducción de ácido graso de sebo, esencialmente saturado, que se compone de una mezcla de alcoholes con distinto número de átomos de carbono, y es-
15 to aproximadamente en la siguiente distribución:

C_{12} : 0 - 2 %

C_{14} : 4 - 7 %

C_{16} : 25 - 35 %

C_{18} : 60 - 67 %

20 C_{20} : 0 - 2 %

"Coco- C_{16+18} + 6 EO" un producto de etoxilación de 6 moles de óxido etilénico por mol de una fracción de alcohol graso esencialmente saturada, obtenida por reducción de ácido gra-
so de coco y ulterior destilación, que se compone de partes
25 iguales de alcohol C_{16} y de alcohol C_{18} y que presenta una proporción en alcohol C_{14} y C_{20} en cada caso inferior a un 2 %;

"Oxo + 5 EO" el producto de etoxilación de una mezcla de alcoholes obtenida por oxosíntesis de la siguiente composi-



ción:

	cadena recta	ramificado
C 15: 1,5 %	0,9 %	0,6 %
C 16: 29,7 %	10,5 %	19,2 %
5 C 17: 41,5 %	12,4 %	29,1 %
C 18: 21,4 %	8,2 %	13,2 %
C 19: 5,2 %	0,6 %	4,6 %
	<hr/> 32,6 %	<hr/> 66,7 %

10 estando esta mezcla de alcohol reaccionada con 5 moles de óxido etilénico por mol de alcohol.

"OA + 10 EO" un producto de adición de óxido etilénico con alcohol oléilico industrial en proporción molar 10 : 1,

"EDTA" la sal de ácido etilendiamintetraacético,

"CMC" la sal de la celulosa carboximetilica,

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

"silicato" un silicato sódico ($Na_2O : SiO_2$, calculado 1:3,35),

20 "perborato" un producto industrial de la composición aproximada $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$.

Todos los compuestos salinos se emplearon como sales del sodio.

25 "AG" un ácido poliacrílico aún soluble en agua, o bien su sal sódica (peso molecular del ácido poliacrílico 1500).

"Cop 1" Monoetanolamida de ácido laurínico

"Cop 2" Monoetanolamida de ácido miristínico

"Cop 3" Monoetanolamida de ácido laurin-miristínico

"Cop 4" Monoetanolamida de ácido graso de coco

30 "Cop 5" Dietanolamida de ácido laurin-miristínico



"Cop 6" Dietanolamida de ácido oléico

"PVA" alcohol polivinílico (peso molecular 1500)

Suspensiones según la presente invención:

Ejemplo, 1

5 Las suspensiones de la presente invención se ilustran en el ejemplo de los silicatos de aluminio microcristalinos obtenidos según $\gamma 2$, y ~~ya~~ estos son preferentes para la obtención según la presente invención de agentes de lavado y de limpieza. Las suspensiones según la presente invención se pueden obtener en forma correspondiente también
10 con las suspensiones $\beta 1$, $\beta 2$ y $\gamma 1$, o bien con los correspondientes silicatos de aluminio aislados como cuerpos sólidos.

15 155 - 195 g de silicatos de aluminio húmedos (procedimiento $\gamma 2$; la cantidad de silicatos de aluminio húmedos se había ajustado al contenido de agua de manera que con él en cada caso se introdujese la misma cantidad de AS), se introdujeron en una mezcla de tantas partes de agua y agente dispersante de manera que las mezclas obtenidas tuviesen un contenido en
20 sustancia activa de silicato de aluminio en la zona de un 30 a 38 % en peso. La cantidad de producto de etoxilación agregado ascendió a un 1,3 - 3 % en peso. Se trabajó a temperatura ambiente.

25 Como agente dispersante se emplearon los productos de etoxilación mencionados en la tabla 1, y para estos se indica también en cada caso el punto de enturbiamiento. Algunas suspensiones y los componentes de las cuales se formaron figuran en la tabla 2.



T a b l a 1

	Producto de etoxilación empleado	Punto de enturbiamiento 20 seg. DIN 53917
	1. TA + 2 EO	58
5	2. TA + 4 EO	71
	3. TA + 5 EO	77
	4. TA + 7 EO	83
	5. Mezcla de TA + 2 EO y TA + 7 EO (1:1)	(77)
10	6. Mezcla de TA + 0 EO (alcohol de sebo sin etoxilar) y TA + 7 EO (1:1)	(76)
	7. Mezcla de TA + 2 EO y TA + 12 EO (1:1)	(76-77)
	8. Mezcla de TA + 5 EO y TA + 12 EO (1:1)	(83)
	9. Coco-C ₁₆₋₁₈ + 6 EO	(80)

Las indicaciones de proporciones se refieren al peso

15

T a b l a 1a

	Otros agentes de estabilización empleados	Punto de enturbiamiento 20 seg. DIN 53917
	Monoetanolamida de ácido miristínico	59
	Monoetanolamida de ácido laurínico	59
20	Monoetanolamida de ácido laurínico-miristínico	61,5
	Dietanolamida de ácido oléico	77,5
	Dietanolamida de ácido laurínico-miristínico	87
	Monoetanolamida de ácido estearínico	64
	Sebo-amina + 5 EO (óxido etilénico)	83,5
25	Sebo-amina	40
	Alcohol de sebo sin sat. con 5 EO	72
	Monoetanolamida de ácido graso de coco + 2 EO	79
	Acido graso C ₁₂ -C ₁₄ + 4 EO	unos 68
	Nonilfenol con 6,5 EO	72
30	Nonilfenol con 7 EO	73



T a b l a 2

	1	2	3	4	5	6	7
	Contenido en AS (% en peso)	Cantidad (g)	AS en suspensión (g)	(% en peso)	Adición de H ₂ O (g)	TA + x EO (x)	(g) (%)
5	50	600	300	30	370	5	30
	50	650	331	33	330	5	20
	50	650	331	33	340	5	10
	44,3	750	332	33	230	5	20
10	39,8	700	278	30	200	5	20
	39,8	780	310	31	190	2 + 12	30
	39,8	780	310	31	190	0 + 7	30
	39,8	780	310	31	195	5	25
	39,8	780	310	31	190	7	30
15	39,8	780	310	31	200	7	20
	39,8	780	310	31	200	4	20
	39,8	1280	509	34	200	5	20 (1,3)
		780	310	31	200	5	20 (2)
	50,4	695	350	35	285	5	20 (2)
20		715	360	36	265	5	20 (2)
		734	370	37	245	5	20 (2)
	55,3	686	380	38	294	5	20 (2)
	52	711	370	37	269	5	20 (2)
	52	595	310	31	375	OXO + 5EO ¹⁾	30 (3)

25

1) El TA + 5 EO está aquí sustituido por OXO + 5 EO

En la tabla 2 se indican:

Columna 1: "Contenido en AS" el contenido en sustancia activa del silicato de aluminio humeso empleado

Columnas 3 "AS en suspensión", el contenido en sustancia activa y 4

va de la suspensión formada en g o bien % en peso.

30



Columna 2: La cantidad de silicato de aluminio húmedo empleada para la obtención de la suspensión

Columna 5: La cantidad de agua agregada al silicato de aluminio húmedo

5 Columnas 6 y 7: El producto de etoxilación empleado y su cantidad en gramos o en % .

Todas las suspensiones eran excelentemente estables y aún después de periodos de 1 día y más se podían bombear de un depósito de almacenamiento impecablemente con ayuda de una bomba de manga normal (Marca EKA P 20, IKA-Werk, Staufen/Breisgau, República Federal Alemana)

Ejemplo 2

Se preparó una suspensión de 31 % en peso de silicato de aluminio microcristalino puro, obtenido según γ 2 en agua. Como agente de dispersión según la presente invención se empleo el agente de dispersión 9 de la tabla 1 en una cantidad de 1,8 % en peso, referido a la suspensión total. La suspensión se mejoró mas aún en su estabilidad mediante la adición de huellas de sebo-amina (bajo sebo-amina se entiende la amina primaria correspondiente al alcohol de sebo arriba definido) y ácido graso de sebo. Tales suspensiones, así obtenidas, se mantienen estables durante meses.

Ejemplo 3

Agentes de lavado pulverulentos, fluidos, de la composición indicada en la tabla 3 se pueden obtener como sigue:

Una suspensión de base, que se había obtenido por introducción de un silicato de aluminio húmedo obtenido según γ 2



5 en una dispersión del agente de dispersión calentada a 70°C y que presentaba un contenido de un 36 % en peso de silicato de aluminio y un 2 % en peso de TA + 5 EO, en cada caso referido al peso total de la suspensión, se bombeo desde un depósito de almacenamiento a un recipiente en el que entonces se agregaron los demás componentes y tanta agua, consecutivamente, bajo agitación, de manera que se formase un preparado de agente de lavado (slurry) conteniendo aproximadamente un 45 % en peso de agua.

10 Este se alimentó mediante bombeo a la parte superior de una torre de pulverización dotada de toberas de pulverización y por pulverización y contracorriente de aire caliente (unos 250°C) se transformó en un polvo fino.

T a b l a 3

	A		B	
15	ABS	1,4 %	TA + 10 EO	7,0 %
	OA + 10 EO	8,0 %	TA + 5 EO ²⁾	2,0 %
	Trifosfato sódico	7,8 %	Trifosfato sódico	20,0 %
	Silicato	5,4 %	Sosa	5,0 %
20	CMC	0,8 %	Silicato	3,0 %
	Silicato de aluminio ¹⁾ (AS)	36,0 %	CMC	1,8 %
	TA + 5 EO ¹⁾	2,0 %	Silicato de aluminio ¹⁾ (AS)	18,0 %
	Resto: agua y Na ₂ SO ₄		TA + 5 EO	1,0 %
25			EDTA	0,5 %
			MgSiO ₃	2,5 %
			Perborato ³⁾	28,0 %
			Jabón	2,5 %
			Resto: agua y Na ₂ SO ₄	



- 2) TA + 5 EO agregado con los demás componentes
- 1) agregado con la suspensión básica
- 3) agregado después de la pulverización.

5 En lugar de una suspensión estabilizada con TA + 5 EO se puede trabajar en la obtención de un agente de lavado correspondiente a B también con suspensiones que contienen, por ejemplo, poliacrilato. Como el poliacrilato es un formador de complejos para el calcio se puede reducir la proporción de trifosfato sódico aproximadamente en forma
10 correspondiente. En la preparación de agentes de lavado que contienen ABS se puede emplear una suspensión, conteniendo ABS según la presente invención, empleándose en caso concreto un ABS con 11 - 13 átomos de carbono en el resto alquilo.

Ejemplo 4

15 Ensayos de bombeo y de almacenamiento con suspensiones de silicato de aluminio

En las emulsiones calentadas a 65 - 70°C de 190 - 360 g de agua y 10 - 30 g de agente de dispersión se introdujeron bajo agitación 594 - 780 g de silicato de alu-
20 minio sódico con distintos contenidos en agua y se homogenizó. La cantidad se dosificó de manera que el contenido en AS se encontrase en 31 - 34 %. Las suspensiones homogéneas se bombearon a temperatura ambiente durante una hora, bajo agitación continua, con ayuda de una bomba de manga (Marca
25 IKA P20). Después se interrumpió el bombeo y la agitación durante 1 hora. Aquí, un ensayo comparativo - preparado sin el agente auxiliar de dispersión - ya no se podía ni agitar ni bombear.

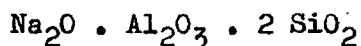
Después de seguir bombeando y agitando duran-



te 4 - 6 horas se dejó reposar la suspensión durante la noche y a continuación se comprobó visualmente, o bien después de reposar durante varios días a temperatura ambiente el comportamiento de sedimentación. Aquí significa la
5 indicación de sedimentos = 100 % que la suspensión estaba totalmente (en un 100 %) homogénea y estable (véase en la tabla la última columna).

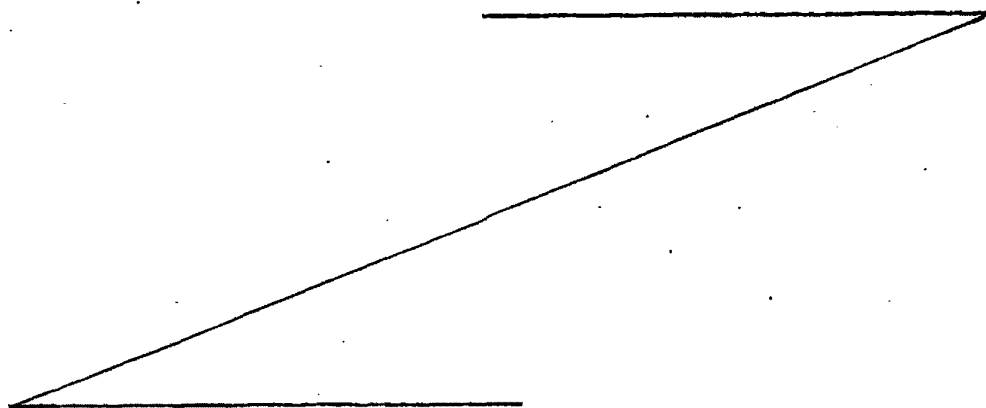
A continuación de la verificación del comportamiento de sedimentación se volvió a comprobar su bombeabilidad. Aquí demostraron ser todas las sustancias mencionadas
10 agentes auxiliares de dispersión útiles, ya que las suspensiones preparadas con ellos se podían agitar sin dificultad alguna, así como bombear.

Los distintos preparados se han resumido en la tabla a continuación. Se empleó un silicato de aluminio
15 obtenido según $\beta 2$ de la composición aproximada



que, donde no se indique otra cosa se empleó en el estado húmedo proveniente de su obtención.

20 El tamaño de partícula se encontraba principalmente entre 5 y 15 μ .





Obtención de suspensiones de silicato de aluminio

Ensayos de bombeo y de almacenamiento

Contenido AS del silicato	Canti- dad em- pleada (g)	HABatro		Adición de H ₂ O g	Dispersador		Capacidad de bombeo des- pués de		Sedimen- tos % (días)
		g	%		g(%)	1-h	24 h		
39,8 % AS	780	310	31	220	-	-	-	-	50 ¹⁾
	780	310	31	200	AC ³⁾	20 (2)	+	+	98 (1)
	780	310	31	190	AC ³⁾	30 (3)	+	+	97 (1)
50,8 % AS ²⁾	610	310	31	370	AC ³⁾	20 (2)	+	+	n.c.
	610	310	31	360	Cop 1	30 (3)	+	+	95 (1)
	610	310	31	360	" 2	30 (3)	+	+	95 (1)
48,4 % AS ²⁾	640	310	31	330	" 3	30 (3)	+	+	100 (1)
	640	310	31	340	" 4	20 (2)	+	+	95 (1)
	640	310	31	330	" 5	30 (3)	+	+	100 (1)
	640	310	31	330	" 6	30 (3)	+	+	85 (1)
52,1 % AS ²⁾	594	310	31	362/22 ⁵⁾	PVA	30 20 (2)	+	+	75 (6)
	594	310	31	364/40 ⁵⁾	"	50 20 (2)	+	+	80 (6)
	594	310	31	299/87 ⁵⁾	"	70 20 (2)	+	+	85 (4)
	594	310	31	364/40 ⁵⁾	"	90 20 (2)	+	+	80 (7)
F147 (50 % HABatro)	615	310	31	345/20	PVA	90 20 (2)	+	+	94 (1)
	674	340	34	316/-	"	90 10 (1)	+	+	88 (1)

Observaciones sobre la tabla:

Obtención de suspensiones de silicato de aluminio

- (1) La suspensión HAB acuosa se había sedimentado sólida-
mente en un 50 %.
- (2) El silicato de aluminio húmedo se preparó en el mezcla-
dor de Lödiger partiendo de material secado por pulve-



rización con un contenido en AS de un 79 % bajo adición de agua.

5 (3) La solución ácida de ácido poliacrílico se ajustó antes de la adición del silicato de aluminio sódico con lejía sódica a un pH de 10. Alternativamente se empleó también ácido poli-(α -hidroxiacrílico).

(4) Capacidad de bombeo después de x horas, aquí significan:
- = que ya no se puede bombear
+ = que se puede bombear

10 (5) Los alcoholes polivinílicos empleados son de difícil solubilidad en agua, por esta razón se agregaron a costa de la cantidad de agua proporciones alternantes de sulfóxido dimetílico (20 - 87 g) como facilitador de la disolución.

15 Al emplear 1 % de PVA 90 se pudo prescindir de la adición de sulfóxido dimetílico.

Los alcoholes de polivinilo empleados son productos comerciales (Mowiol de Farbwerke Höchst), habiendo demostrado ser "Mowiol 76/98" el más adecuado.

20 Ejemplo 5

Suspensiones según la presente invención se preparan introduciendo los productos I, II, XIII, IX ó bien XXm en una dispersión precalentada a 60 - 70°C de TA + 5 EO en agua, bajo formación de suspensiones de silicato con un 33 % de contenido en AS y un 2 % de contenido en TA + 5 EO.

25 Las suspensiones se enfrían a temperatura ambiente y se observan a esta temperatura. Se trabajó asimismo como en el ejemplo 1 a temperatura ambiente. Las suspensiones son excelentemente estables.



Ejemplo 6

Un silicato de aluminio húmedo, obtenido según 2, levado hasta un pH de aproximadamente 10,5, de la composición aproximada $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ con un contenido en agua de un 50 % se introduce en una solución acuosa de

a) ácido 1,3-hidroxietan-1,1-difosfónico

b) ácido dimetilaminometandifosfónico,

formándose suspensiones con un contenido en sólidos (contenido AS) de un 31 % y un contenido en agente de dispersión de un 2 %.

Los ácidos fosfónicos se emplean como:

1) sales tetrasódicas

2) sales disódicas y

3) ácidos libres.

Las suspensiones se pueden elaborar a agentes de lavado por incorporación de agentes tensioactivos ; en caso dado ulteriores componentes de agentes de lavado, y por ejemplo, por ulterior secado por pulverización.

Ejemplo 7

Según el ejemplo 6 se preparan suspensiones de 31 % de silicato de aluminio sódico y

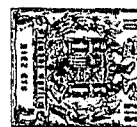
4 % de fosfato de butilo ó bien fosfato de isooctilo

(ajustado a un pH de 10). En los ésteres de ácido fosfórico

se trata de productos con aproximadamente 1,5 moles de alcohol por mol de ácido fosfórico.

Ejemplo 8

Conforme al ejemplo 6 se preparó una suspen-



sión de un 31 % de silicato de aluminio sódico (contenido AS) y un contenido en alquilbencenosulfonato (ABS) de un 4 %. El ABS se empleó una vez como sal, una vez como ácido libre. También se puede emplear un sulfonato obtenido del éster metílico de un ácido graso de sebo endurecido por sulfonación con SO_3 , ó un olefinsulfonato que se ha obtenido por sulfonación de olefinas de cadena recta, en posición interior, con 12 - 18 átomos de carbono e hidrolización del producto de sulfonación obtenido. La fuerte formación de espuma de la suspensión se pudo eliminar sin dificultad mediante la adición de reducidas cantidades de un desespumador de silicona usual en el mercado. Las suspensiones son especialmente adecuadas para la preparación de slurries para la obtención de agentes de lavado conteniendo silicatos de aluminio. Pero también se se pueden transformar por secado por pulverización como agentes desendurecedores del agua pulverulentos o bien como sustancias de armazón para agentes de lavado.

Ejemplo 9

Según el ejemplo 4 se prepararon suspensiones de silicato de aluminio con un contenido en AS de un 31 % y un contenido de los agentes dispersantes a continuación:

(% de AS; % de agente de dispersión)

- a) Monoglicérido de ácido estearínico (31/2)
- b) Propilenglicoléster de ácido estearínico (31/2)
- 25 c) Producto de reacción de la reacción de sebo y N-hidroxi-etil-etilendiamina (31/2)
- d) Sebo-amina (amina derivada de ácido graso de sebo a través de reuucción, de cadena larga (31/2) -



- e) Producto de adición con 5 moles de óxido etilénico por mol de sebo-amina (31/2)
- f) Alcohol oleílico con 5 moles de óxido etilénico por mol del alcohol (31/2)
- 5 g) Mezcla de alcoholes C_{12} (70 - 75 %) y C_{14} (25 - 30 %) etoxilados, saturados, con 3 a 4 moles de óxido etilénico (31/3)
- h) Fécula de maíz (31/1) ó celulosa carboximetilica
- i) Acido poli-(α -hidroxiacrílico) (31/2)
- 10 k) Poliactona del ácido poli-(α -hidroxiacrílico) (31/2)

Las suspensiones estabilizadas son adecuadas, entre otros, para la obtención de preparados acuosos (slurries) de componentes de agentes de lavado, que después se secan por pulverización. Mediante adición de agua se pueden elaborar como sales formadoras de agua de cristal (por ejemplo, 15 trifosfato pentasódico) directamente a granulados.

Ejemplo 10

Una suspensión acuosa preparada según el ejemplo 1, de un 30 % de silicato de aluminio y un 2 % de TA + 5 20 EO, se pulveriza en una corriente de aire caliente y de esta manera se seca, es decir, se libera del agua adherida. El producto secado por pulverización era considerablemente más pobre en polvo que un producto correspondiente, pero obtenido bajo ausencia de TA + 5 EO. El silicato de aluminio 25 pulverulento obtenido es excelentemente adecuado como agente desendurecedor del agua y como sustancia de armazon para agentes de lavado.



Ejemplo 11

En suspensiones de bentonita en agua se empleo aproximadamente a temperatura ambiente un silicato húmedo, conteniendo un 50 % de agua, de la fórmula

5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$. Las suspensiones estabilizadas tenían un contenido en AS de un 33 % y un contenido en bentonita de un 2 ó bien un 4 %. La bentonita empleada era un producto comercial que se encuentra en el mercado bajo el nombre "Aktiv-Bentonit" de la firma Erbslöh, República Federal Ale-

10 mana. Composición analítica:

SiO_2	56,8
Al_2O_3	20,1
Fe_2O_3	4,8
CaO	1,8
15 MgO	4,0
K_2O	0,7
Na_2O	3,1

Pérdida por recocido 8,7

También se empleó la bentonita "Montigel F" de la firma Südchemie A.G. República Federal Alemana.

20

Los productos elaborados de productos de origen natural o bien productos naturales presentan por lo general aun impurezas ferrosas, así como impurezas de silicato. Productos comerciales son, además de los mencionados, "Aktiv-bentonit" (Erbslöh, República Federal Alemana), "Volclay" (Bentonite International), "Eurogel" (Amberger Kaolinwerke, República Federal Alemana). Productos sintéticos se pueden obtener, entre otros, de Lange u. Co., Bremen.

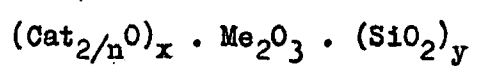
25



- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del in-
 vento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
 hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
10 das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
 no alteren su principio fundamental. También se hace cons-
 tar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente,
 presentadas una en Austria, con fecha 10 de octubre de 1974,
 bajo el número A 8151/74, y otra presentada en Alemania con
15 fecha 19 de junio de 1.975, bajo el número P 25 27 388.5,
 acogíéndose 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 Pa-
 tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIEN
20 TO PARA LA MEJORA DE LA ESTABILIDAD Y DE LAS PROPIEDADES REO
 LOGICAS DE LAS SUSPENSIONES ACUOSAS; caracterizándose por lo
 siguiente:

 1ª.- Procedimiento para la mejora de la esta-
 bilidad y de las propiedades reológicas de las suspensiones
25 acuosas de los compuestos insolubles en agua capacitados para
 ligar calcio, finamente repartidos, preferentemente contienien-
 do agua ligada, de fórmula general



25 donde Cat significa un catión intercambiable por calcio con
 la valencia n, x significa 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, caracterizado porque en
 una suspensión, conteniendo como mínimo un 20 % en peso de
30 los compuestos insolubles en agua mencionados, se incorpora

m/e



como mínimo uno de los siguientes compuestos en una cantidad suficiente para la estabilización:

1. un compuesto polímero orgánico, macromolecular, conteniendo grupos carboxilo y/o hidroxilo,
- 5 2. un ácido fosfónico, que como mínimo lleve un grupo ulterior de ácido fosfónico y/o grupo carboxílico,
3. un emulsionante de fosfato de alquilo con 3 - 20 átomos de carbono en la cadena alquilo,
4. un agente tensioactivo, no iónico, que presente un punto de enturbiamiento en agua - determinado según DIN 53917 - inferior a 90°C,
5. un sulfonato tensioactivo,
- 10 6. un silicato insoluble en agua, esponjable, con estructura estratiforme.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto estabilizador se incorpora en la suspensión en una cantidad de 0,5 a 6 % en peso, referido al peso total de la suspensión.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el silicato insoluble en agua tiene una capacidad ligadora de calcio en la zona entre 50 y 200 mg de CaO/g, preferentemente entre 100 y 200 mg de CaO/g de silicato anhidro.

25 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la suspensión de silicato se estabiliza por reunión con un producto de etoxilación de un alcohol saturado, conteniendo 16 - 18 átomos de carbono, con 1 - 8 moles de óxido etilénico por mol de alcohol.

30 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se estabiliza un silicato de la

mce



fórmula indicada en la reivindicación 1, insoluble en agua, que aún contiene la humedad que proviene de su obtención.

5
10
15
6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque un silicato insoluble en agua, que aún contiene la humedad que proviene de su obtención y álcali en exceso, de fórmula I, donde Cat significa un catión sodio se elabora a suspensiones mejoradas en su estabilidad y en sus propiedades reológicas liberando el silicato insoluble en agua, por lavado con agua, tanto del hidróxido sódico aún existente de manera que el contenido en hidróxido sódico de la solución se encuentre por debajo de un 5, preferentemente por debajo de un 3 y especialmente por debajo de un 2 % y neutralizando el hidróxido sódico remanente, mediante adición de un ácido, de manera que la suspensión obtenida adquiera un pH en la zona entre aproximadamente 7 y 12, especialmente entre aproximadamente 8,5 y 11,5.

20
7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la neutralización parcial del álcali en exceso se emplea uno de los compuestos del grupo 1, 2, 3 y 5 de la reivindicación 1 en forma de su ácido.

25
8ª.- Procedimiento para la mejora de la estabilidad y de las propiedades reológicas de las suspensiones acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 57 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

HENKEL & CIE GMBH

J. GONZALEZ ACELLO y otros
Firmados por La Gasca Fernández

- 8 OCT. 1975

me