



ESPAÑA

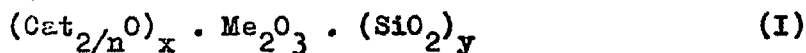
10	ES	11	455645	10	AI
21		22	FECHA DE PRESENTACION		
			- 4 FEB. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRORRIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	A 841/76		6.2.76		Austria
47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C11D		
54	TITULO DE LA INVENCION				
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO Y DE LIMPIEZA PULVERULENTOS.				
	15 NOV. 1977				
71	SOLICITANTE (S)				
	HENKEL & CIE. GMBH.				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	Düsseldorf, República Federal Alemana				
72	INVENTOR (ES)				
	Dr.Hans Andree, Dr.Dieter Jung, Dr.Martin Bischoff, Dr.Jens Conrad, Dr.Josef Huppertz, Dr.Günter Jakobi, Dr.Peter Krings, Dr.Dieter Kühling, Dr.Herbert Reuter, Dr.Wolfgang Rupilius, Dr.Horst Rutzen, Dr.Harald Schnegelberger.				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE				
	GOMEZ-ACEBO.				

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 complejamente el calcio, hasta ahora empleados, por otras sustancias. En la literatura, por ejemplo, en la publicación de patente alemana DOS 24 12 837 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.

Se trata aquí de compuestos de fórmula general I



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.

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 alquilolaminas con un máximo de 2 átomos de carbono por resto alquilo, o bien como máximo 3 átomos de carbono por resto alquilo.

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
10 con ello el estado de los silicatos de aluminio que se logra después de secarlos durante una hora a 800°C. En este secado se retira prácticamente en su totalidad el agua adherida y el agua ligada.

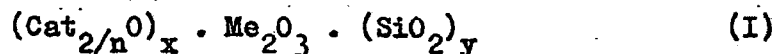
15 En la preparación de agentes de lavado y de limpieza, donde además de los componentes usuales para tales medios están presentes los silicatos de aluminio arriba definidos, se parte ventajosamente de silicatos de aluminio que están húmedos, por ejemplo, proveniente de su obtención. Aquí se mezclan los compuestos húmedos como mínimo con una parte de los demás componentes
20 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 o tortas de filtración húmedas. 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 fase
30 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 ligadores de calcio de arriba de manera que éstas 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. En todas las indicaciones de porcentajes se trata de % en peso.

El objeto de la invención son suspensiones acuosas, bombeables, estables, adecuadas como suspensiones de almacenamiento, de silicatos insolubles en agua capacitados para ligar el calcio, que se caracterizan porque, referido al peso total de la suspensión acuosa contienen:

A) 20 - 55 % de silicatos insolubles en agua, capacitados para ligar calcio, finamente particulados, conteniendo agua ligada, de fórmula general

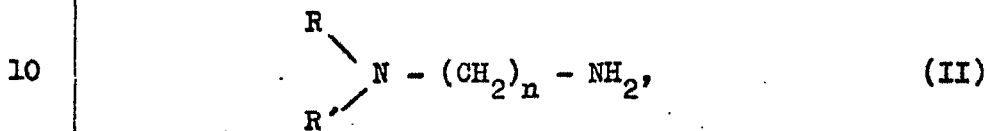


donde Cat significa un catión intercambiable por calcio con la valencia n, x es un número de 0,7 - 1,5, Me significa aluminio o boro e y es un número de 0,8 - 6, preferentemente de 1,3 - 4,

B) 0,2 - 5,0 % de como mínimo un compuesto del grupo de la siguientes clases de sustancias como agente de dispersión:

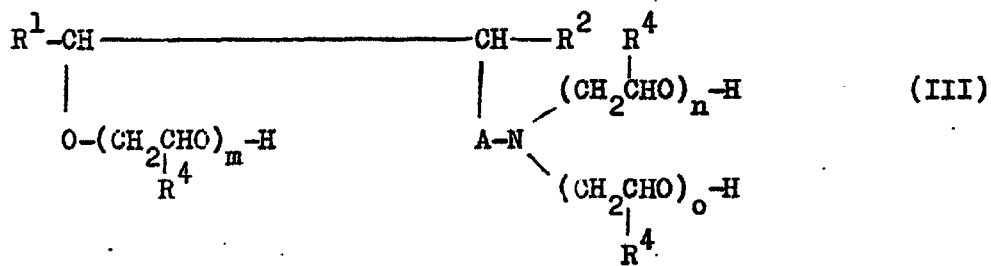
5 B 1. los productos de adición de 1-3 moles de óxido etilénico u óxido propilénico, o de 0,5-3 moles de glicido a 1 mol de una N-(alquil/alquenil)-alcandiamina monosustituída con 8-24 átomos de carbono en el grupo alquilo o bien alquenilo y 2-6 átomos de

carbono en la alcandiamina;
 B.2. los productos de adición de 0,5-3 moles de óxido etilénico, óxido propilénico o glicido y 1 mol de un compuesto obtenido por reacción de ϵ -caprolactama con una alcandiamina N-mono- o -disustituída de fórmula general II



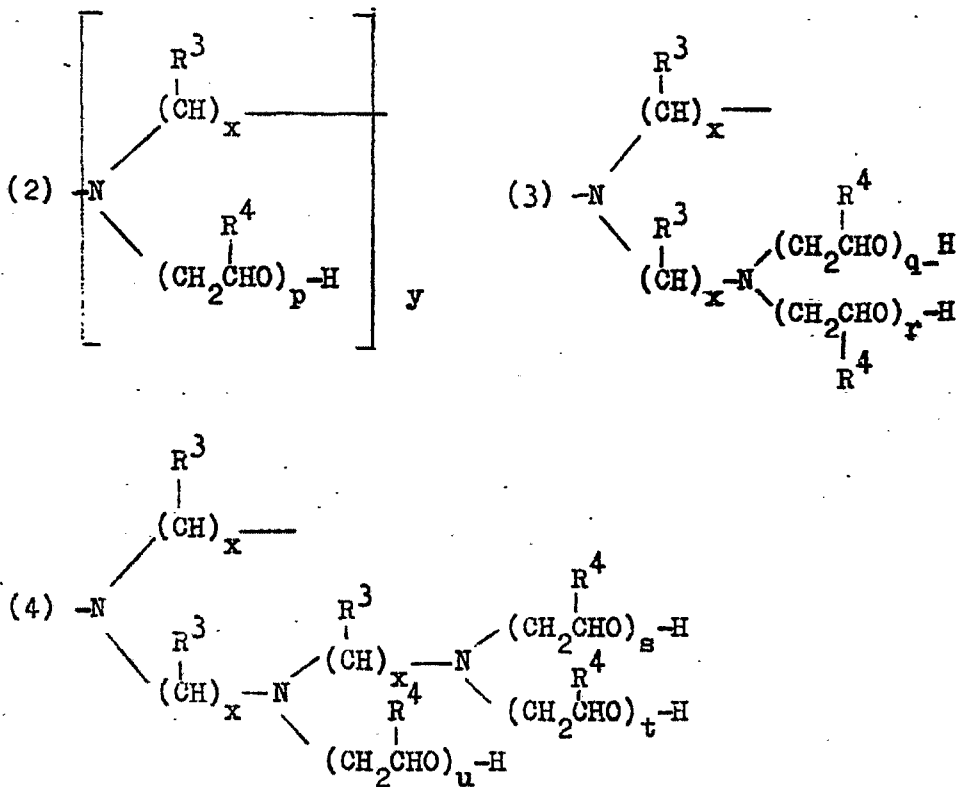
15 donde R significa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 8-18 átomos de carbono, R' significa hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1-4 átomos de carbono, n representa un número entero de 2-6, preferentemente 3, y ascendiendo la proporción molar entre alcandiamina N-sustituída y ϵ -caprolactama a 1:1 hasta 1:10;

B 3. las hidroxialquilaminas de fórmula III



20 donde R¹ significa un grupo alquilo con 1-16 átomos de carbono, R² significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1-16 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono de los grupos alquilo R¹ y R² se encuentra en la zona de 6 a 20, preferentemente 8 - 18, y en el caso de R² = H el grupo alquilo R¹ posee 6-16 átomos

de carbono, R^4 significa hidrógeno o metilo, y m, n y o tienen los valores numerales 0 ó 1-3, y el símbolo A representa: (1) una valencia C-N sencilla o uno de los grupos (2), (3) y (4)



5 con los significados $R^3 = \text{H}$ y/o CH_3 , $x = 2-6$, $y = 1-3$, y p, q, r, s, t, u en cada caso 0 ó 1-3, bajo la condición de que en cada agrupación de polialquilenoxi $-(\text{CH}_2\text{-CHR}^4\text{-O})-$ el sustituyente R^4 puede significar en forma unitaria o mixta hidrógeno o metilo, y en el caso de que R^4 signifique unitariamente metilo,

10 la suma de todos los números de índice m a u existentes sea como máximo el número 5, preferentemente el número 1 ó 2; y B 4. los productos de adición de 1 mol de etilenglicol y 1 mol de un $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -epoxialcano en posición final o interior, y sus productos de adición con 1-6 moles de óxido etilénico.

15 El pH de la suspensiones se encuentra por lo general

entre unos 7 y 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 de la presente invención. Sin embargo, también pueden estar contenidos ulteriores componentes, así, por ejemplo, así llamados facilitadores de la disolución, es decir, compuestos que mejoren la solubilidad de los agentes de dispersión agregados a la fase acuosa. La adición de sustancias facilitadoras de la disolución por lo general no es necesaria, pero puede estar, sin embargo, indicada cuando la concentración de empleo de un agente de estabilización sólo poco soluble en agua según B 1 - B 4 es superior a aproximadamente un 1 %. La proporción del facilitador de la disolución en la suspensión total puede encontrarse en la misma magnitud como la proporción del agente de estabilización. Los compuestos adecuados como facilitadores de la disolución son en general conocidos por los especialistas; entre éstos se encuentran los disolventes tales como, por ejemplo, sulfóxido dimetílico y agentes hidrotropicos, tales como, por ejemplo, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico o bien sus sales hidrosolubles; también es adecuado el sulfato octílico.

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.

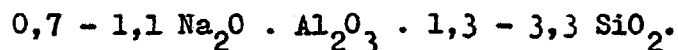
Se describen ahora con más detalle los compuestos A y B arriba mencionados:

En los silicatos de aluminio del componente A a em-

plear se puede tratar de productos amorfos o de productos cristalinos, pudiéndose emplear, naturalmente, también mezclas de productos amorfos y cristalinos y también productos parcialmente cristalizados. 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 sí 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 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, contrario a los silicatos de estructura estratiforme, como la montmorillonita, 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 éstas:

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

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

10 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, $50 - 400^\circ\text{C}$. Según las condiciones de secado contiene el producto más o menos agua ligada.

15 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; más bien se puede - y esto es especialmente ventajoso - emplear un silicato de aluminio aún húmedo según proviene de su obtención. Para la preparación de las suspensiones según la
20 presente invención se pueden emplear, sin embargo, también los silicatos de aluminio secados a temperaturas medias, por ejemplo, a $80 - 200^\circ\text{C}$, para retirar el agua líquida adherida.

25 El tamaño de partícula de las distintas partículas 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
30 dado ulterior cristalización. 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 a $0,01 \mu$, especialmente

de \bar{e} - 0,1 μ . Ventajosamente estos silicatos de aluminio no contienen ya ningunas partículas primarias o bien secundarias con diámetros superiores a 30 μ . Como partículas secundarias se designan las partículas que se han formado por aglomeración de las partículas primarias a estructuras mayores. Lo más importante es la zona entre aproximadamente 1 y 10 μ .

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 prácticamente 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:

En los productos de adición designados como clase de sustancia B1 de 1-3 moles de óxido etilénico u óxido propilénico o bien 0,5-3 moles de glicido a 1 mol de una N-(alquil/alquenil)-alcandiamina monosustituída se trata de productos en sí conocidos, que se obtienen haciendo reaccionar una alcandiamina N-sustituída por un grupo alquilo o alquenilo, tal como, por ejemplo, etandiamina, 1,2- y 1,3-propandiamina, 1,4-butandiamina, 1,5-pentandiamina ó 1,6-hexandiamina con el correspondiente óxido alquénico en presencia de un catalizador (véase Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" 4ª edición, XI/1, páginas 311-314 (1957) o la patente US 2 695 314). En lugar de la denominación "alcandiamina" también es usual la denominación "alquilendiamina", es decir, las denominaciones etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, etc., donde en el caso de la propilendiamina se ha de diferenciar entre el derivado 1,2 y el

derivado 1,3. En el presente caso tienen preferencia los productos de alcoxilación de una alquil- o alquenil-1,3-propilendiamina N-monosustituida. En la reacción con 3 moles o menos de 3 moles de óxido alquénico se forman por la reacción de los 3 átomos de hidrógeno existentes en total en los dos grupos amino los correspondientes derivados de N-(2-hidroxi)alquilo). La formación de cadenas de polialquilenglicoléter prácticamente no se presenta bajo las condiciones de reacción.

Los grupos alquilo o bien alquenilo de los compuestos según B1 presentan 8-24, preferentemente 12-18 átomos de carbono. Preferentemente se trata aquí de grupos alifáticos, saturados o insaturados, de cadena recta, tales como, por ejemplo, del grupo laurilo, miristilo, palmitilo, palmitoleílo, estearilo, oleílo, behenilo, etc. En la práctica, se da preferencia a los compuestos con determinados márgenes de longitud de cadena de estos grupos, tal y como se obtienen en la elaboración de mezclas de ácidos grasos naturales y sus productos de hidrogenación. En lugar de las aminas grasas de fuentes naturales se pueden emplear como productos de partida, sin embargo, también otras aminas primarias con un resto de hidrocarburo correspondiente, por ejemplo, las alquileminas primarias que se obtienen, por ejemplo, por nitración de parafinas de cadena recta a través de las nitroparafinas no en posición final que se forman primeramente. Representantes típicos de la clase de sustancias B1 son, por ejemplo, los compuestos N-dodecil-1,3-propandiamina + 1 EO, N-dodecil-1,3-propandiamina + 2 EO, N-cocoalquil-1,3-propandiamina + 1 PO, N-cocoalquil-1,3-propandiamina + 2 PO, N-seboalquil-1,3-propandiamina + 3 EO, y N-tetradecil-1,2-etandiamina + 2 EO (EO = óxido etilénico, PO = óxido propilénico); N-cocoalquil-1,3-propandiamina + 1 glicido.

Los agentes de dispersión ó bien de estabilización de

la clase de sustancias B2 se trata de los compuestos conocidos por la publicación alemana DOS 23 47 932, que se obtienen primeramente por reacción de una alcandiamina N-mono- o disustituída por grupos alquilo o alquenilo de la fórmula II arriba indicada y ξ -caprolactama en proporción molar 1 : 1 hasta 1 : 5, especialmente 1 : 1 hasta 1 : 3, y alcoxilación a continuación de este primer producto de reacción con 0,5 - 3 moles de óxido etilénico, óxido propilénico o glicido.

De las alcandiaminas sustituidas de fórmula II entran en consideración como compuestos de partida, por ejemplo, los compuestos N-dodecil-1,2-etandiamina, N-dodecil-N-etil-1,3-propandiamina, N-decil-1,3-propandiamina, N-decil-1,4-butandiamina, N-tetradecil-1,6-hexandiamina, N-cocoalquil-1,3-propandiamina, N-seboalquil-1,3-propandiamina, etc. Como productos de la clase de sustancias B2 especialmente utilizables según la presente invención son de mencionar, por ejemplo, los productos de reacción de N-dodecil-1,3-propandiamina + ξ -caprolactama (1 : 2) + 1 EO, o bien + 2 EO, o bien + 3 EO; N-cocoalquil-1,3-propandiamina + ξ -caprolactama (1 : 2) + 2 EO, N-cocoalquil-1,3-propandiamina + ξ -caprolactama (1 : 3) + 1 EO, N-seboalquil-1,3-propandiamina + ξ -caprolactama (1 : 3) + 1 EO.

Las hidroxilaminas de fórmula III, empleadas según la presente invención como clase de sustancia B3 se refieren a compuestos que se han obtenido en una reacción de una o de dos etapas de epoxialcanos en posición final o en posición interior después de haber reaccionado primeramente con una mono- o dietanolamina o bien con una mono- o diisopropanolamina, con amoníaco, una alquilendiamina, polialquilenpoliamina o hidroxialquilpoliamina y, en parte, a continuación estos productos de adición se etoxilaron y/o propoxilaron en la segunda etapa. Tienen preferencia los productos etoxilados, es decir, aquellos compuestos

de fórmula III, donde R^4 significa hidrógeno.

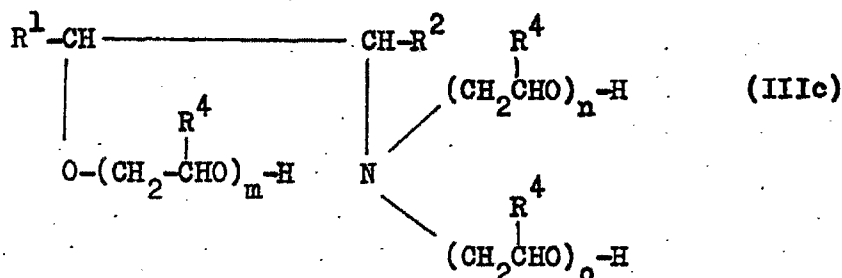
Los epoxialcanos empleados como productos de partida se obtienen en forma en sí conocida de las correspondientes olefinas o bien mezclas de olefinas. Los epoxialcanos en posición interior se obtienen, por ejemplo, por epoxidación de mezclas de olefina, que se obtuvieron por deshidrogenación catalítica o por cloración/deshidrocloración de parafinas lineales y extracción selectiva de las monoolefinas. Las monoolefinas con enlace doble en posición interior se pueden obtener por isomerización de α -olefinas.

Los α - ó 1,2-epoxialcanos se obtienen a través de α -monoolefinas, que se han obtenido, por ejemplo, por polimerización de etileno con compuestos de aluminio orgánicos como catalizadores o por cracking térmico de cera de parafina. Para la obtención de las hidroxialquilaminas de fórmula III se emplean preferentemente monoolefinas en posición final con longitudes de cadena en la zona de C_{12} - C_{18} .

Monoolefinas de posición interior empleadas preferentemente con una fracción C_{11} - C_{14} y una fracción C_{15} - C_{18} tienen la siguiente distribución de longitud de cadenas:

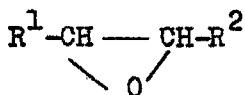
Fracción C_{11} - C_{14} :	C_{11} -olefinas aprox. 22 % en peso
	C_{12} -olefinas aprox. 30 % en peso
	C_{13} -olefinas aprox. 26 % en peso
	C_{14} -olefinas aprox. 22 % en peso.
Fracción C_{15} - C_{18} :	C_{15} -olefinas aprox. 26 % en peso
	C_{16} -olefinas aprox. 35 % en peso
	C_{17} -olefinas aprox. 32 % en peso
	C_{18} -olefinas aprox. 7 % en peso.

En las hidroxialquilaminas de fórmula III, que repre-

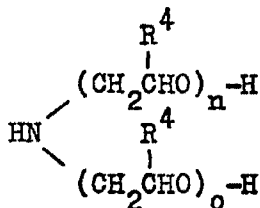


5 donde R¹ y R² representan grupos alquilo con 1-16 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono en R¹ y R² se encuentra en la zona de 6 - 20, preferentemente 8 - 18, R⁴ significa hidrógeno o metilo, y donde m, n y o tienen los valores numerales 0 ó 1-3, preferentemente m el valor numeral 0 y la suma de n + o como mínimo el valor numeral 1, especialmente el valor numeral entre 2 y 5.

10 Los productos de fórmula IIIc con el significado m = 0 se obtienen bien por reacción del epóxidoalcano



con la amina primaria o secundaria,



15 donde los sustituyentes y los números de índice en estas fórmulas tienen los mismos significados como en la fórmula IIIc, o también por etoxilación o propoxilación de los productos de adición obtenidos en la primera etapa del epoxialcano con mono- o dialcanolamina, bajo condiciones alcalinas, efectuándose la alcoxilación no en el hidroxilo en la posición β. Tienen preferencia los productos con R⁴ = hidrógeno.

20

Las hidroxialquilaminas de fórmula III (o bien de las fórmulas IIIa, IIIb y IIIc) representan debido a su estructura y forma de formación por regla general unas mezclas. Así, en los derivados de los epoxialcanos de posición interior, la posición de los sustituyentes vecinales están repartidos a través de toda la cadena, siendo los epoxialcanos además en la mayoría de los casos fracciones de un margen de longitud de cadena determinado. Además, en la reacción de los epoxialcanos con las poliaminas se forman mezclas debido a que estas poliaminas pueden reaccionar con uno de sus grupos amino primarios o secundarios. Finalmente, conduce también la alcoxilación forzosamente a mezclas de productos.

Preferentemente se emplean, según la presente invención, aquellas hidroxialquilaminas de fórmula III, cuyo punto de enturbiamiento en agua - determinado según DIN 53917 - se encuentra por debajo de 50°C. Hidroxialquilaminas de fórmula III con estas propiedades se presentan cuando en esta fórmula la suma de los átomos de carbono de los grupos alquilo R^1 y R^2 y los valores numerales para los números de índice m, n y o así como p hasta u están correspondientemente dimensionados. Aquí vale que el aumento de la suma de los átomos de carbono en R^1 y R^2 , es decir, el aumento de los grupos alquilo con los números de índice m hasta u dados, conduce a una disminución del punto de enturbiamiento y valores numerales mayores para m hasta u, es decir, un aumento del número de los grupos propileno y, en especial, de los grupos etilenglicoléter, conducen a un aumento del punto de enturbiamiento.

En sustancias de difícil solubilidad de fórmula III, es decir, aquellas que tienen un punto de enturbiamiento en agua inferior a 20°C se efectúa la medición en butildiglicol acuoso

según DIN 53914.

Agentes de dispersión utilizables según la presente invención de la clase de sustancias B3 son, por ejemplo, los productos de reacción de: un $C_{11}-C_{14}$ -epoxialcano de posición interior con dietanolamina, un 1,2-epoxi- C_{12}/C_{14} -alcano con dietanolamina o bien con monoetanolamina, $C_{14}-C_{16}$ -1,2-epoxialcano con dietanolamina, $C_{12}-C_{14}$ -1,2-epoxialcano con dietanolamina, los productos de adición etoxilados en cada caso con 2 moles de óxido etilénico de C_{12} -1,2-epoxialcano con dietanolamina o bien C_{16} -1,2-epoxialcano con dietanolamina; los productos de reacción de $C_{11}-C_{14}$ -epoxialcano en posición interior y dietanolamina, adicionalmente etoxilado con 1 mol de óxido etilénico o bien con 2 moles de óxido etilénico, o bien con 1 mol de óxido propilénico, o bien con 2 moles de óxido propilénico; el producto de reacción de C_{11}/C_{14} -epoxialcano en posición interior y etilendiamina o bien y trimetilendiamina; el producto de reacción de C_{12}/C_{14} -1,2-epoxialcano y hexametilendiamina; el producto de reacción de C_{15}/C_{18} -epoxialcano en posición interior y dietilendiamina.

Como agentes de dispersión empleados según la presente invención de la clase de sustancias B4 entran en consideración los dioles que se obtienen de C_8-C_{22} -epoxialcanos en posición interior haciendo reaccionar éstos en proporción molar 1 : 1 con etilenglicol, obteniéndose un diol con un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario, y, en caso dado, etoxilando este producto. Agentes de dispersión preferentes de la clase de sustancia B4 son los productos de adición directa de 1 mol de etilenglicol a 1 mol de $C_{10}-C_{18}$ -epoxialcano, y los etoxilatos de ellos derivados con 1-3 moles de óxido etilénico, por ejemplo, los productos obtenidos de un 1,2-epoxi- $C_{15}-C_{18}$ -alcano con etilenglicol y, en cada caso, 1, ó bien 2, o bien 3 moles de óxido

etilénico, el producto obtenido de un C₁₁-C₁₄-epoxialcano en posición interior con la distribución de longitud de cadena indicada en la descripción de la clase de sustancias B3 con etilenglicol y 1 mol de óxido etilénico, o el producto obtenido de un C₁₅-C₁₈-epoxialcano en posición interior de la distribución de longitud de cadena asimismo indicada más arriba por reacción con etilenglicol y 3 moles de óxido etilénico.

Las suspensiones acuosas de la presente invención contienen como mínimo un 20 % de los silicatos de aluminio hidrosolubles, como componente A, mientras el límite superior del contenido en A está dado por el límite de la fluidez. Para silicatos de aluminio, que se componen prácticamente en su totalidad de partículas < 5 μ , se encuentra este límite superior en aproximadamente un 55 %; para un silicato de aluminio con tamaños de partícula en la zona de 9 a 10 μ se encuentra este límite superior en la zona de un 40 %. Tienen preferencia las concentraciones entre un 25 y 40 %, especialmente entre un 28 y 38 %. Para la práctica, es la zona entre un 30 y 38 % la más importante.

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 0,2 a 5 %, referido al peso total de la suspensión acuosa. Preferentemente se encuentra esta en la zona entre aproximadamente un 0,3 a 4 % en peso. 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.

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 medio 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.

La viscosidad de las suspensiones se encuentra, a 25°C, por lo general en 500 a 30.000, preferentemente por encima de 1000, pero por debajo de 15.000 cps. Especialmente adecuadas son las suspensiones con viscosidades en la zona entre 1000 y 9000.

Además de los componentes A y B indicados y del agua están presentes en las suspensiones 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, iones sulfato cuando para la obtención del silicato de aluminio A como producto de partida aluminoso se emplea sulfato de aluminio.

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 com-

ponentes 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 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 le 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 a 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, aún 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 ó bien de 8 días impeca-

blemente bombeables. También estas indicaciones de la estabilidad de la suspensión dan sólo referencias; depende de cada caso individual la estabilidad de suspensión que se ha de ajustar. Al emplear las suspensiones de la presente invención como sus-
5 pensiones madre para su almacenamiento durante largo tiempo en un depósito, del cual se han de extraer según sea necesario mediante bombas, puede ser conveniente mantener reducida la proporción de los demás componentes, por ejemplo, de los agentes de lavado y de limpieza o bien prescindir totalmente de ellos.

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

20 Naturalmente también se pueden emplear silicatos de aluminio ya secados, es decir, liberados del agua adherida, en caso dado aún presentando agua ligada.

Un procedimiento especialmente adecuado para la obtención de las suspensiones de la presente invención es el siguiente: Se precipita el silicato de aluminio mediante mezcla de
25 aluminato sódico y soluciones de silicato sódico. Estas soluciones contienen más alcalinidad, esto es, calculado, más hidróxido sódico al que es necesario para el desarrollo del silicato de aluminio terminado, de manera que en la suspensión de silicato de aluminio, que se obtiene como producto de precipitación directo,
30 existe un exceso de hidróxido sódico. Esta solución se con-

centra por separación 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
5 aproximadamente un 5 %, preferentemente por debajo de un 3 ó 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
10 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.

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 partícula entre 5 y 30 u. Son bombeables, de manera que permiten una sencilla manipulación de los silicatos de aluminio húmedos. También después de una
15 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 sus-
20 pensiones 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
30 través de tuberías, bombas o de cualquier otra forma. En la ma-

yoría de los casos se efectúa la manipulación de las suspensiones a temperaturas entre temperatura ambiente y - con principal preferencia - unos 60°C.

5 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 im-
10 portancia 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.

15 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
20 limpieza y, especialmente, como agentes de fregado líquidos con mayor estabilidad de suspensión.

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
25 componentes de la suspensión contienen ulteriores compuestos.

Las suspensiones de la presente invención son especialmente adecuadas para la obtención de los agentes de lavado y de limpieza descritos en las publicaciones alemanas DOS
24 12 837, 24 12 836 y 24 12 839, y todas las indicaciones para
30 su obtención, respecto a las sustancias contenidas y a las pro-

porciones cuantitativas de las sustancias contenidas valen aquí en forma correspondiente.

5 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 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. 10 Las suspensiones de la presente invención se pueden elaborar según cualquier procedimiento conocido arbitrario a los agentes de lavado y de limpieza sólidos fluidos.

15 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 depósito de almacenamiento - como mínimo con un componente de efecto lavador, blanqueador o limpiador del agente a preparar y transformando 20 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.

25 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 las clases de sustancias del componente B.

30 Para la obtención de los agentes de lavado y de lim-

pieza existen distintas variantes. 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. También mediante la alimentación simultánea de la suspensión y de las sustancias granulosas, ligadoras de agua, en un mezclador fijo, con dispositivos agitadores y mezcladores dispuestos verticalmente, se pueden obtener, en trabajo continuo, unos productos sólidos, de buena fluidez. 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 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 éstos como mínimo un agente tensioactivo hidrosoluble no perteneciente a los agentes de dispersión empleados según la presente invención, que se presentan en las suspensiones de silicato de aluminio reivindicadas, alcalis de lavado, sulfato sódico y otros agentes auxiliares y aditivos, en la mayoría de los casos presentes en cantidad reducida, tales como, por ejemplo, portadores de suciedad, reblan

decedores de textiles, blanqueadores ópticos, enzimas, agentes antimicrobiales, colorantes y odorantes, que no pertenecen a las clases de sustancias previstas según la presente invención para el componente B. Los agentes de la presente invención
5 pueden contener, además, formadores de complejos inorgánicos u orgánicos hidrosolubles, o bien agentes precipitadores del calcio, cuyo efecto, según la naturaleza química de estos compuestos, ya se aprecia con reducidas proporciones cuantitativas inferiores a un 5 %.

10 En los agentes pobres en fósforo la proporción de los fosfatos inorgánicos y/o de los compuestos de fósforo orgánicos no deberá ser superior al que corresponde a un contenido total de P en el agente a emplear de un 6 %, preferentemente de un 3 %.

15 La composición de polvos de agente de lavado típicos, obtenibles empleando las suspensiones de la presente invención por secado por pulverización, se encuentra dentro del margen de la siguiente receta:

8 - 25 % de un componente tensioactivo compuesto de 1 parte en
20 peso de tensioactivos no iónicos del tipo de los (C₈-C₂₀)-alquilalquenil-polióxietilenglicolmonoéteres, y 0 - 6 partes en peso de tensioactivos zwitteriónicos y/o tensioactivos de sulfonato y/o tensioactivos de sulfato, preferentemente 1 parte en peso de los tensioactivos no iónicos y 0,1 - 4 partes en peso de los
25 tensioactivos de sulfonato y/o sulfato,

0,5 - 3 % de como mínimo un agente de dispersión B1 hasta B4 según la definición de arriba,

10 - 35, preferentemente 12 hasta 30 % de un silicato A hidrosoluble según la definición de arriba, especialmente de un silicato de aluminio sódico cristalino con una capacidad ligadora de
30

calcio de 100 a 200 mg CaO/g,

0 - 35, preferentemente 5 a 30 %, de un formador de complejo hidrosoluble, inorgánico y/u orgánico para iones de calcio,

5 5 - 50 % de sustancias de armazón no formadoras de complejo, especialmente alcalis de lavado y/o sulfato sódico y otros agentes auxiliares agregados en reducidas cantidades.

Como ulteriores componentes para el agente de lavado o de limpieza entran especialmente en consideración los inhibidores de la formación de espuma usuales, no tensioactivos,
10 no pertenecientes a la clase de sustancias B, o en combinación con jabones amortiguadores de la espumación, agregándose ventajosamente 0,2-1,5 % de un inhibidor de la espuma no de la clase de los tensioactivos ó 2-8 % de un jabón, o de una mezcla de un inhibidor de la espuma no de la clase de los tensioactivos, y
15 del jabón en cantidades de un 0,2 hasta 8 %. Este aditivo se incorpora en los preparados pulverulentos a producir por pulverización en caliente ventajosamente en el polvo ya terminado. Si la elaboración de las suspensiones de la presente invención y las mezclas previas acuosas preparadas con ellas se ha de rea-
20 lizar por el procedimiento de mezcla en frío, entonces también es posible una incorporación en esta mezcla previa acuosa.

En el caso de los percompuestos cededores de oxígeno activo, agregados preferentemente como componentes de los agentes de lavado y de limpieza blanqueadores, especialmente en el
25 caso del perborato sódico, se efectúa la adición por lo general a los polvos de agente de lavado secados por pulverización, mezclando 1 parte en peso de este polvo de agente de lavado con 0,2 - 0,4 partes en peso del agente blanqueador granulado. Estos agentes pulverulentos preparados especialmente empleando las sus-
30 pensiones según la presente invención, que contienen los componen

tes A y B dan al ser empleados con el agua de las flotas de limpieza también una suspensiones especialmente estables, en las cuales los silicatos hidrosolubles se mantienen igualmente en suspensión durante toda la duración de la aplicación, por ejemplo, en el lavado de textiles en máquinas lavadoras, y no conducen a sedimentaciones sobre el material a lavar.

Sorprendentemente, conduce la presencia de los compuestos estabilizadores de la suspensión del componente B arriba definido en esta composición a un aumento sinérgico del efecto de la capacidad de lavado.

Tales composiciones de agentes de lavado y de limpieza suministradores de suspensiones acuosas estables, en caso dado de efecto blanqueador, se encuentran preferentemente dentro del siguiente margen de receta:

- 5 - 20, preferentemente 8 - 15 % del componente tensioactivo definido más arriba,
- 6 - 30, preferentemente 10 - 25 % de un silicato de aluminio sódico cristalino, hidrosoluble, según el componente A arriba definido con una capacidad ligadora de calcio de 100 - 200 mg CaO/g,
- 0,2 - 2,5 % de como mínimo uno de los agentes de dispersión B1 hasta B4 según la definición de arriba,
- 0,2 - 30, preferentemente 4 - 20 % de un formador de complejo inorgánico y/u orgánico, hidrosoluble, para iones de calcio,
- 0 - 8, preferentemente 0,15 - 6 % de un aditivo amortiguador de la espuma de un inhibidor de espuma no tensioactivo y/o de un jabón, tal como más arriba definido,
- 3 - 40 % de alcalis de lavado y/o sulfato sódico,

0 - 35, preferentemente 10 - 30 % de un componente blanqueador compuesto de un compuesto peroxi cededor de oxígeno activo, especialmente perborato sódico, y, en caso dado, estabilizadores y/o activadores para este compuesto peroxi,

5 0,1 - 10 % de otros agentes auxiliares para los medios de lavado y de limpieza del grupo de los portadores de suciedad, reblandecedores de textiles, blanqueadores ópticos, agentes antimicrobiales, colorantes y aromatizantes.

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

15 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 alifático con 8 - 26, preferentemente 10 - 22 y, especialmente, 12 - 18 átomos de carbono o de un resto alquil-aromático con 6 - 18, preferentemente 8 - 16 átomos de carbono alifático.

20 Como agentes tensioactivos del tipo sulfonato entran en consideración los alquilbencenosulfonatos (C_{9-15} -alquilo), las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, así como disulfonatos, tal y como se obtienen, por ejemplo, de monoolefinas con enlace doble en la posición final o interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y ulterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los alcanosulfonatos que se obtienen de los alcanos por sulfocloración o sulfoxidación y ulterior hidrólisis o bien neutralización, o bien por adición de bisulfito a olefinas. Otros
25
30 agentes tensioactivos del tipo sulfonato son los ésteres de áci-

dos α -sulfograsos, por ejemplo, los ácidos α -sulfónicos de ésteres de metilo o etilo hidrogenados del ácido graso de coco, de palma o de sebo.

5 Agentes tensioactivos adecuados del tipo sulfato son los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes primarios (por ejemplo, de alcoholes de grasa de coco, alcoholes de grasa de sebo o alcohol oleílico) y aquéllos de alcoholes secundarios. También son adecuadas las alcanolamidas de ácido graso sulfatadas, los monoglicéridos de ácido graso o los productos de reac-
10 ción de 1 - 4 moles de óxido etilénico con alcoholes grasos primarios o secundarios o alquilfenoles.

Los agentes tensioactivos aniónicos se pueden emplear en forma de sus sales sódicas, potásicas y amónicas, así como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- ó
15 trietanolamina.

Agentes tensioactivos no iónicos adecuados del tipo de los polioxietilenglicolmonoésteres alifáticos son especialmente los productos de adición de 5 - 40, preferentemente 8 - 20
20 moles de óxido etilénico a un mol de un C_8-C_{20} -alcohol alifático. Se trata aquí de productos de etoxilación de alcoholes primarios de cadena recta y alquenoles, que pueden ser de origen tanto sintético, como también natural, y de los productos de etoxilación de los así llamados oxoalcoholes, que se obtienen por hidroformilación de olefinas o bien de los alcoholes secundarios
25 obtenibles por oxidación de parafina de las longitudes de cadena correspondientes. De especial interés son los productos de etoxilación de los $C_{10}-C_{18}$ -alcoholes. Además de estos no-iónicos prácticamente hidrosolubles son también de interés los productos de etoxilación no, o no totalmente, solubles en agua con 2 - 6
30 restos de etilenglicoléter en la molécula, cuando se emplean

junto con los no-iónicos más altamente etoxilados, lográndose un buen efecto limpiador, especialmente con respecto a la suciedad hidrófoba.

Representantes típicos de los agentes tensioactivos no iónicos son, por ejemplo, alcohol decílico-6-EO, alcohol laurílico-8-EO, alcohol graso de coco-9-EO; alcohol graso sintético C_{12}/C_{14} -12-EO, alcohol oleílico/cetílico-10-EO (índice de iodo del alcohol aproximadamente 50), alcohol graso de sebo-7-EO, alcohol graso de sebo-8-EO, alcohol graso de sebo-11-EO, alcohol graso de sebo-14-EO, $C_{12}-C_{15}$ -oxoalcohol-13-EO, $C_{12}-C_{15}$ -oxoalcohol-8-EO, $C_{16}-C_{19}$ -oxoalcohol-10-EO, $C_{16}-C_{19}$ -oxoalcohol-18-EO (aproximadamente 25 % de ramificación α -metilo de los oxoalcoholes); alcohol graso de sebo-5-EO, alcohol oleílico/cetílico-5-EO, alcohol laurílico-3-EO, C_{12}/C_{14} -alcohol graso sintético-4,5-EO, C_{12}/C_{16} -alcohol graso sintético-6-EO, $C_{12}-C_{15}$ -oxoalcohol-3-EO, $C_{16}-C_{19}$ -oxoalcohol-5-EO, sec. $C_{11}-C_{15}$ -alcohol-3-EO (EO = óxido etilénico).

Como agentes tensioactivos no iónicos son asimismo utilizables los productos de adición hidrosolubles que contienen 20 - 250 grupos de etilenglicoléter y 10 - 100 grupos de propilenglicoléter de óxido etilénico a polipropilenglicol, alquildiamin-polipropilenglicol y alquilpolipropilenglicoles con 1 - 10 átomos de carbono en la cadena alquilo, donde la cadena propilenglicol actúa como resto hidrófobo.

También se pueden emplear los agentes tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos o sulfóxidos, por ejemplo, los compuestos N-cocoalquil-N,N-dimetilaminóxido, N-hexadecil-N,N-bis-(2,3-dihidroxipropil)-aminóxido, N-seboalquil-N,N-dihidroxi-etilaminóxido.

La expresión "agentes tensioactivos no iónicos (no-ió-

nicos)" no comprende, por lo tanto, los agentes de dispersión estabilizados a la suspensión de las suspensiones de la presente invención.

5 En los agentes tensioactivos zwitteriónicos se trata preferentemente de derivados de compuestos amónicos cuaternarios alifáticos, donde uno de los restos alifáticos se compone de un resto C₈-C₁₈ y el otro contiene un grupo carboxi, sulfo o sulfato aniónico, que le hace hidrosoluble. Representantes típicos de tales betainas tensioactivas son, por ejemplo, los compuestos
10 3-(N-hexildecil-N,N-dimetilamonio)-propansulfonato; 3-(N-seboalquil-N,N-dimetilamonio)-2-hidroxi-propansulfonato; 3-(N-hexadecil-N,N-bis(2-hidroxi-etil)-amonio)-2-hidroxi-propilsulfato; 3-(N-cocoalquil-N,N-bis(2,3-dihidroxi-propil)-amonio)-propansulfonato; N-tetradecil-N,N-dimetilamonioacetato; N-hexadecil-N,N-bis(2,3-
15 dihidroxi-propil)-amonioacetato.

Como sustancias de armazón son adecuados tanto los compuestos que son capaces de ligar calcio en forma compleja como también aquéllos que no tienen 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 o sulfocarboxílicos orgánicos, no capilaractivos, conteniendo 1 -
20 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 sulfobenzóico o de ácidos sulfodicarboxílicos. Como sustancias de armazón formadoras de complejos son adecuados el trifosfato, así como un gran número de formadores de complejos orgánicos
25 conocidos del tipo de los ácidos policarboxílicos, entre los cuales también se cuentan los ácidos policarboxílicos polímeros,
30

de los ácidos aminocarboxílicos, ácidos fosfóricos, ácidos fonocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, carboxialquiléteres, etc., empleados preferentemente en forma de las sales alcalinas.

5 De entre los portadores de oxígeno activo, que suministran H_2O_2 en agua, y que sirven como blanqueadores tienen especial importancia el tetrahidrato de perborato sódico ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$) y el monohidrato de perborato sódico ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$). También se pueden utilizar otros boratos suministradores de H_2O_2 , por ejemplo, el perborax $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$.
10 Estos compuestos se pueden sustituir parcial o totalmente por otros portadores de oxígeno activo, especialmente por peroxihidratos, tales como peroxicarbonatos ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$), peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, compuestos de urea- H_2O_2 o melamina- H_2O_2 así como por sales perácidas suministradoras de H_2O_2 , tales como, por ejemplo, carboatos ($KHSO_5$), perbenzoatos o peroxifitalatos.
15

Se recomienda incorporar los estabilizadores usuales para los compuestos peroxi, en la mayoría de los casos hidrosolubles, junto con éstos en cantidades de 1 - 8, preferentemente
20 2-7 % en peso. Para ello son especialmente adecuados los silicatos de magnesio obtenidos por precipitación de soluciones acuosas $MgO : SiO_2 = 4 : 1$ hasta $1 : 4$, preferentemente $2 : 1$ hasta $1 : 2$ y, en especial, $1 : 1$.

25 Para lograr durante el lavado, ya a temperaturas por debajo de $80^\circ C$, especialmente en la zona entre $60-40^\circ C$, un efecto blanqueador satisfactorio se incorporan en los preparados preferentemente componentes blanqueadores conteniendo activador.

30 En los inhibidores de espuma no tensioactivos se trata por lo general de compuestos hidrosolubles, conteniendo en

la mayoría de los casos restos C_8-C_{22} -carbono alifáticos. Inhibidores de la espuma no tensioactivos preferentes en los preparados de la presente invención son las N-alquilaminotriazinas, es decir, los productos de reacción de 1 mol de cloruro cianúrico con 2-3 moles de una mono- o dialquilamina con, esencialmente, 8 - 18 átomos de carbono en el resto alquilo. También son adecuadas las aminotriazinas propoxiladas y/o butoxiladas, por ejemplo, los productos de reacción de 1 mol de melamina con 5 - 10 moles de óxido propilénico y, adicionalmente, 10 - 50 moles de óxido butilénico, así como las $C_{18}-C_{40}$ -cetonas alifáticas, tal como, por ejemplo, estearona, las cetonas grasas de ácido graso de hígado de bacalao o de ácido graso de sebo endurecidas, etc. También son adecuadas las parafinas y halógeno-parafinas con puntos de fusión por debajo de $100^{\circ}C$, así como los compuestos silicio-orgánicos polímeros del tipo de los aceites de silicona.

El efecto amortiguador de la espuma de los jabones aumenta con el grado de saturación y el número de carbonos del resto de ácido graso. Como jabones inhibidores de la espuma son, por lo tanto, adecuados aquéllos jabones de origen natural y sintético, que tienen una alta proporción en ácidos $C_{18}-C_{22}$ -grasos, por ejemplo, los derivados de aceites de hígado de pescado y aceites de colza hidrogenados.

Los productos obtenidos empleando las suspensiones según la presente invención se pueden utilizar en numerosos terrenos de la industria y del hogar para los más 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 primaria, 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,

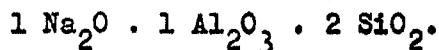
después de lo cual según el análisis de la estructura por rayos X se habían obtenido productos cristalinos.

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 sus-

pensión $\beta 1$ (de $\alpha 1$) o bien $\beta 2$ (de $\alpha 2$).

5 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 in-
tenso de altas revoluciones (10.000 r.p.m.; fabricación "Ultra-
turrax" de la firma Janke u. Kunkel, IKA Werk, Stauffen/Breis-
gau/República Federal Alemana). Después de agitar fuertemente
10 durante 10 minutos se trasladó la suspensión del producto de filtración amorfo a un depósito de cristalización, donde se evi-
tó 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
15 y en separador centrífugo (Separador Mikroplex de la firma Alpine, Augsburg, República Federal Alemana) se separó en dos fracciones, de las cuales la más fina no contenía partículas superiores a 10 μ . De la fracción fina se preparó una suspen-
sión en agua desionizada ($\gamma 1$). Una suspensión correspondiente
20 se preparó sin el proceso de secado y descomposición en dos frac-
ciones; esto es, el residuo de filtración aún húmedo, con dis-
tinto contenido en agua, se introdujo en agua; la suspensión
obtenida se denomina $\gamma 2$. En lugar de por filtración se efec-
tuó la separación de los silicatos de la mayor parte de agua
25 aún existente, en parte, también por centrifugación.

Los silicatos de aluminio obtenidos tenían calculados como productos anhídros (= 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:

5 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
diluído 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 separar por
10 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:

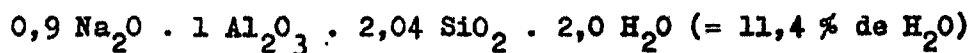
15 Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de la
composición: 17,7 % de Na_2O ,
15,8 % de Al_2O_3 , 66,6 % de H_2O
0,15 kg de sosa caústica
9,420 kg de agua
20 2,445 kg de una solución de silicato sódico al 25,8 % preparada de silicato comercial y ácido silícico fácilmente soluble en alcali, de la composición 1
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{SiO}_2$

25 Cristalización: 24 horas a 80°C
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: 0,9 Na_2O . 1 Al_2O_3 . 2,04 SiO_4 . 4,3
 H_2O (= 21,6 % de H_2O)

Grado de cristalización: totalmente cristalino

30 Capacidad ligadora de calcio: 150 mg de CaO/g de AS.

Secando en producto así obtenido durante 1 hora a 400°C se obtiene un silicato de aluminio Ia de la composición:



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

Condiciones para la obtención del silicato de aluminio II:

10 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 caústica
9,615 kg de agua
2,685 kg de una solución de silicato sódico de la composición 1 Na₂O . 6 SiO₂ (obtenida como indicado bajo I)

15 Cristalización: 24 horas a 80°C

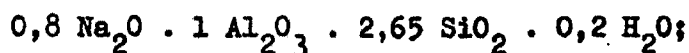
Secado: 24 horas a 100°C y 20 Torr

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

20 Grado de cristalización: totalmente cristalino

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

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



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

Los silicatos de aluminio I y II muestran en el diagrama

ma de difracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia:

Valores d, recogidos con radiación Cu-K α en Å

	I	II
5	-	14,4
	12,4	-
	-	8,8
	8,6	-
	7,0	-
10	-	4,4 (+)
	4,1 (+)	-
	-	3,8 (+)
	3,68 (+)	-
	3,38 (+)	-
15	3,26 (+)	-
	2,96 (+)	-
	-	2,88 (+)
	-	2,79 (+)
	2,73 (+)	-
20	-	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:

- 5 Precipitación: 2,115 kg de solución de aluminato de la
composición: 17,7 % de Na_2O ,
15,8 % de Al_2O_3 , 66,5 % de H_2O
0,585 kg de sosa caústica
9,615 kg de agua
2,685 kg de una solución al 25,8 % de si-
licato sódico de la composición:
 $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$
- 10 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 ligadora de calcio: 60 mg de CaO/g de AS
- Condiciones para la obtención de silicato de aluminio IX:
- 15 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
10,46 kg de agua
1,13 kg de una solución al 34,9 % de si-
licato sódico de la composición:
 $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{SiO}_2$
- 20 Cristalización: no ha lugar
Secado: 24 horas a 100°C
Composición: $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$
25 Grado de cristalización: amorfo a los rayos X
Capacidad ligadora de calcio: 120 mg de CaO/g de AS

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
5 0,94 kg de sosa caústica
9,49 kg de agua
3,94 kg de una solución de silicato sódico
comercial de la composición
8,0 % de Na_2O , 26,9 % de SiO_2 ,
10 65,1 % de H_2O
- Cristalización: 12 horas a 90°C
Secado: 12 horas a 100°C
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
15 Capacidad ligadora de calcio: 110 mg de CaO/g de AS.

Ejemplos

Las denominaciones o bien abreviaciones en los ejemplos tienen el siguiente significado:

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

25 "Oleinsulfonato": una mezcla de hidroxialcan, alcan- y disulfonatos, obtenida por sulfonación de α -olefinas con 12 - 18 átomos de carbono con SO_3 e hidrolización del producto de sulfonación con lejía sódica;

"Fs-éstersulfonato": un sulfonato obtenido de éster metílico de ácido graso de palma hidrogenado a través de la sulfonación con SO_3 ;

"Alcansulfonato": un sulfonato obtenido a través de la sulfoxidación de C₁₂-C₁₈-parafinas;

5 "Jabón": un jabón obtenido de una mezcla endurecida de partes en peso iguales de ácido graso de sebo y ácido graso de colza (índice iodo = 1);

"OA + x EO" o bien "TA + x EO" o bien "KA + x EO": los productos de adición de x moles de óxido etilénico (EO) a 1 mol de alcohol oleílico industrial (OA) (índice de iodo = 50) o bien a alcohol de sebo (TA) (índice de iodo = 0,5), o bien 10 alcohol de coco (índice de iodo = <0,5).

"Inhibidor de espumas": aceite de silicona "SAG 100"^R de la firma Union Carbide and Carbone;

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

15 "EDTA": la sal del ácido etilendiamintetraacético;

"HEDP": la sal del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico;

"CMC": la sal de la celulosa carboximetilica;

20 "PHAS": la sal del ácido poli- α -hidroxiacrilico, peso molecular 35.000 - 40.000;

"Silicato": un silicato sódico de la composición $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$;

"Activador de blanqueo": el compuesto tetraacetilglicolurilo.

25 Todos los compuestos en forma de sal se emplearon como sales sódicas.

Ejemplo 1

Las suspensiones de la presente invención se ilustran en el ejemplo de los silicatos de aluminio microcristalinos obtenidos según $\gamma 2$, ya que éstos 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 con las suspensiones $\beta 1$, $\beta 2$ y $\gamma 1$, o bien con los correspondientes silicatos de aluminio aislados como cuerpos sólidos.

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 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.

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

Para la denominación de los agentes de dispersión en forma abreviada se emplearon las siguientes abreviaciones y sus análogos:

- i-11-14 = C₁₁-C₁₄-epóxido en posición interior
 α -12-14 = C₁₂-C₁₄-epóxido en posición final
ADA = etilendiamina,
HMDA = hexametilendiamina
PDA-1,3 = 1,3-propilendiamina

- DATA = dietilentríamina
DAA = dietanolamina
EO = óxido etilénico
PO = óxido propilénico
- 5 DOPDA 1/2 = producto de reacción de 1 mol de N-dodecil-1,3-propilendiamina y 2 moles de ϵ -caprolactama;
AG = etilenglicol
Coco-PDA = N-cocoalquil-1,3-propilendiamina.
- (1) i-11-14-ADA
10 (2) -12-14-HMDA
(3) i-11-14-PDA-1,3
(4) i-11-14-PDA-1,2
(5) i-15-18-DATA
(6) α -15-18-PDA-1,2
15 (7) i-15-18-PDA-1,3
(8) i-15-18-HMDA
(9) i-11-14-DAA
(10) α -14-16-DAA
(11) i-11-14-DAA-1 EO
20 (12) i-11-14-DAA-2 PO
(13) α -12-DAA
(14) α -12-14-DAA-2 EO
(15) DOPDA 1/2-1 EO
(16) DOPDA 1/2- 3 EO
25 (17) α -15-18-AG-1 EO
(18) α -15-18-AG-2 EO
(19) α -15-18-AG-3 EO
(20) α -12-14-AG
(21) coco-PDA-1,3-2 PO
30 (22) 12-PDA-1,3-2,4 EO

Tabla 1

5	1	2	3		4	5	6	7
	Com- po- nen- te A (% en peso)	Canti- dad (g)	Componente A en suspensión		(% en peso)	Adi- ción de agua (g)	Componente B	(g)
	50	600	300	30	370	1-11-14-ADA	30	
	50	650	331	33	340	α-12-14-HMDA	10	
10	39,8	700	278	30	200	i-11-14-PDA-1,3	20	
	39,8	780	310	31	190	i-11-14-DAA-1 EO	30	
	39,8	780	310	31	190	DOPDA 1/2-1 EO	30	

En la tabla 1 se indican:

15 Columna 1: "Componente A", el contenido en sustancia activa del silicato de aluminio húmedo empleado,

Columna 2: la cantidad de silicato de aluminio húmedo empleado para la preparación de la suspensión,

20 Columnas 3 y 4: "Componente A en suspensión", el contenido de sustancia activa de la suspensión formada en gramos o bien % en peso,

Columna 5: la cantidad de agua agregada al silicato de aluminio húmedo,

Columnas 6 y 7: el agente de dispersión empleado y su cantidad de empleo en gramos o bien %.

25 Todas las suspensiones eran excelentemente estables y también después de períodos de 1 día y más se podían bombear impecablemente con ayuda de una bomba de manga corriente (marca IKA P 20, IKA-Werk, Staufen/Breisgau, Alemania).

Ejemplo 2:

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

5 Para la preparación de la suspensión se emulsionó el agente de dispersión de cada caso en agua calentada a 65-70°C y se introdujo y homogenizó silicato de aluminio sódico húmedo con distintos contenidos en agua, en tales cantidades, de manera que el contenido en AS se encontrase en un 31 %. La cantidad de agente de dispersión se ajustó a 1,2 y 3 %. Como silicato de aluminio insoluble en agua (componente A) se empleó un silicato de aluminio preparado según γ 2 de la composición aproximada $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, que se empleó en la forma aún húmeda según viene de su preparación. El tamaño de partícula se encontraba principalmente entre 5 y 10 μ .

15 De las sustancias del componente B se emplearon, en cada caso, en las 3 distintas concentraciones, los compuestos siguientes:

- α -12-14-HMDA;
- 12-PDA-1,3-2,4 EO
- 20 1-15-18-PDA-1,3.

Las suspensiones homogéneas se bombearon bajo agitación continua con una bomba de manga (marca IDAP 20) durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se interrumpió el bombeo y la agitación durante 1 hora. Seguidamente se continuó la agitación y el bombeo. En ensayos comparativos, efectuados sin agente auxiliar de dispersión, ya no se pudo agitar ni bombear. Después de otras 4-6 horas de bombeo y agitación se dejó reposar la suspensión durante la noche y se comprobó entonces visualmente a temperatura ambiente el comportamiento a la sedimentación. Aquí se apreciaron en las suspensiones de la presente invención una

proporción de sedimentación de un 2 - 12 %, mientras una suspensión libre de agente de dispersión ya después de reposar durante 1 hora había sedimentado en más de un 50 % y, como más arriba indicado, ya no pudo ser bombeada.

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

Ejemplo 3

Se prepararon las suspensiones de la presente invención introduciendo los productos I, II, VIII, IX y XX m en una dispersión previamente calentada a 60 - 70°C de las sustancias ac-
15 tivas del componente B en agua, bajo formación de suspensiones de silicato con un 33 % de contenido en AS y un 2 % de contenido en agente de dispersión del ejemplo 2.

Las suspensiones se enfriaron a temperatura ambiente y se observaron a esta temperatura. Se trabajó, por lo tanto,
20 a temperatura ambiente. Las suspensiones eran extraordinariamente estables.

Ejemplo 4:

Agentes de lavado pulverulentos, fluidos, de la composición indicada en la tabla 2, se prepararon como sigue:
25 una suspensión básica, preparada por introducción de un silicato de aluminio húmedo obtenido según $\gamma 2$ en una dispersión calentada a 70°C del agente de dispersión, y que tenía un contenido de un 36 % en peso de silicato de aluminio y un 2 % en peso de agen

te de dispersión B, en cada caso referido al peso total de la suspensión, se bombeó desde un depósito de almacenamiento a un depósito, en el cual se introdujeron entonces los demás componentes estables al calor y a la hidrólisis y tanta agua consecuti-
5 vamente bajo agitación, de manera que se formase un preparado de agente de lavado (slurry) conteniendo aproximadamente un 45 % de agua. Este se bombeó a través de toberas de pulverización situadas en el extremo superior de una torre de pulverización y mediante pulverización y aire caliente en contracorrien-
10 te (aproximadamente 260°C) se transformó en un polvo fino. Los componentes no adecuados para el secado por pulverización, tales como el perborato sódico, se mezclaron a continuación con este polvo.

De los ejemplos de la tabla 2 representan los agentes
15 de lavado de las recetas 4a, 4b, 4d, 4f, 4h y 4i agentes para lavado por hervor y los agentes de lavado de las recetas 4c, 4e y 4g agentes para lavar a 60°.

Tabla 2

Componentes		Componentes de agente de lavado en % para el ejemplo				
		4a	4b	4c	4d	4e
5	ABS	6,0	-	-	-	3,0
	TA + 14 EO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0
	TA + 5 EO	1,5	1,5	1,5	1,5	-
	Estersulfonato de Fs	-	-	3,0	-	-
	Alcansulfonato	-	-	-	6,0	-
10	Olefinsulfonato	-	6,0	3,0	-	-
	Alcohol de sebo-3EO-sulfato	-	-	-	-	4,0
	Jabón	3,0	3,5	3,5	3,0	3,5
	<u>Inhibidor de espuma</u>	-	-	-	-	-
15	12-PDA-1,3-2,4 EO	1,0	-	-	-	-
	DOPDA 1/2 - 1 EO	-	1,0	-	-	-
	i-11-14-DAA	-	-	1,0	-	-
	i-11-14-DAA-1 EO	-	-	-	-	-
	α -12-14-HMDA	-	-	-	1,0	-
	α -15-18-AG-1 EO	-	-	-	-	1,0
20	PHAS	-	-	-	-	20,0
	Na ₅ P ₃ O ₁₀	20,0	-	20,0	-	-
	NTA	-	20,0	-	-	-
	Silicato de aluminio A	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	HEDP	-	-	-	-	-
25	EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Perborato	25,0	25,0	15,0	25,0	15,0
	Activador de blanqueo	-	-	15,0	-	15,0
	Silicato	3,0	3,0	3,0	12,0	3,0
	Sosa	-	-	-	6,0	-
30	Silicato de Mg	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	CMC	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

	Componentes	Componentes de agente de lavado en % para el ejemplo				
		4a	4b	4c	4d	4e
5	Resto: sulfato sódico, agua, enzimas, blanqueador óptico, perfume					
<u>Tabla 2 (continuación)</u>						
10	Componentes	Componentes de agente de lavado en % para el ejemplo				
		4f	4g	4h	4i	
	ABS	-	6,0	-	-	
	TA + 14 EO	6,0	1,5	3,5	3,0	
	TA + 5 EO	4,0	1,5	6,0	3,0	
	Estersulfonato de Ts	-	-	-	-	
15	Alcansulfonato	-	-	-	-	
	Olefinsulfonato	-	-	-	-	
	Alcohol de sebo-3EO-sulfato	-	-	-	-	
	Jabón	1,5	3,0	1,5	1,5	
	Inhibidor de espuma	0,3	-	-	-	
20	12-PDA-1,3-2,4 EO	1,0	-	-	-	
	DOPDA 1/2 - 1 EO	-	-	-	-	
	i-11-14-DAA	-	-	-	-	
	i-11-14-DAA-1 EO	-	-	2,0	2,0	
	α-12-14-HMDA	-	1,0	-	-	
25	α-15-18-AG-1 EO	-	-	-	-	
	PHAS	-	-	-	-	
	Na ₅ P ₃ O ₁₀	-	20,0	20,0	20,0	
	NTA	-	-	-	-	
	Silicato de aluminio A	20,0	20,0	20,0	20,0	
30	HEDP	10,0	-	-	-	

Componentes	Componentes de agente de lavado en % para el ejemplo			
	4f	4g	4h	4i
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2
5 Perborato	25,0	15,0	25,0	25,0
Activador de blanqueo	-	15,0	-	-
Silicato	3,0	3,0	3,0	5,0
Sosa	-	-	-	-
Silicato de Mg	2,0	2,0	2,0	1,0
10 CMC	1,5	1,5	1,4	1,2
Resto: sulfato sódico, agua, enzimas, blanqueador óptico, perfume				

Ejemplo 5

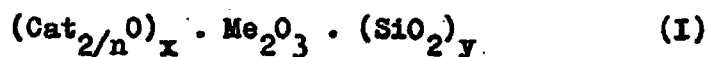
15 Según el ejemplo 4 se prepararon suspensiones de silicato de aluminio con un 37 % de contenido en AS y un contenido de los agentes de dispersión allí indicados. Las suspensiones estabilizadas son adecuadas, entre otros, para la obtención de preparados acuosos (slurries) de componentes de agentes de lavado, que entonces se secan por pulverización. También se 20 pueden elaborar mediante mezcla con sales calcinadas (por ejemplo, trifosfato pentasódico, sulfato sódico, carbonato sódico en proporción 1 : 1 : 1) directamente a granulados.

25 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.

REIVINDICACIONES

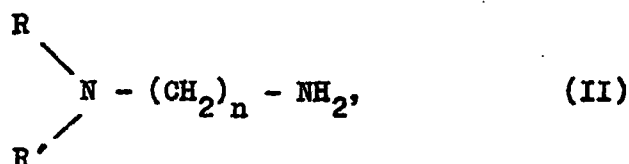
1.- Procedimiento para la obtención de agentes de lavado y de limpieza pulverulentos que, además de los componentes usuales en tales agentes contienen silicatos hidróinsolubles, capacitados para ligar calcio, caracterizado porque partiendo de una mezcla previa de los componentes, ésta se elabora con una suspensión acuosa, estable y bombeable, de silicatos hidróinsolubles capacitados para ligar calcio, referido a la cantidad total de la suspensión, de

- 5
10 A) 20 - 55 % de silicatos insolubles en agua, capacitados para ligar calcio, finamente particulados, conteniendo agua ligada, de fórmula general



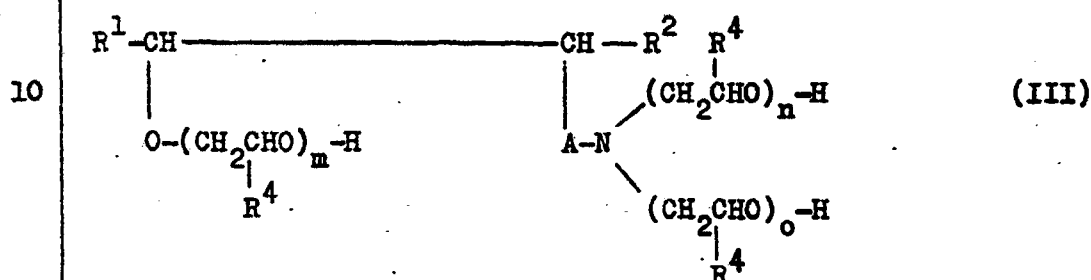
15 donde Cat. significa un catión intercambiable por calcio con la valencia n, x es un número de 0,7 - 1,5, Me significa aluminio o boro e y es un número de 0,8 - 6, preferentemente de 1,3 - 4, y

- B) 0,2 - 5,0 % de como mínimo un compuesto del grupo de la siguientes clases de sustancias como agente de dispersión:
- 20 B 1. los productos de adición de 1 - 3 moles de óxido etilénico u óxido propilénico, o de 0,5 - 3 moles de glicido a 1 mol de una N-(alquil/alquenil)-alcandiamina monosustituída con 8 - 24 átomos de carbono en el grupo alquilo o bien alquenilo y 2 - 6 átomos de carbono en la alcandiamina;
- 25 B 2. los productos de adición de 0,5 - 3 moles de óxido etilénico, óxido propilénico o glicido y 1 mol de un compuesto obtenido por reacción de ϵ -caprolactama con una alcandiamina N-mono- o -disustituída de fórmula general II

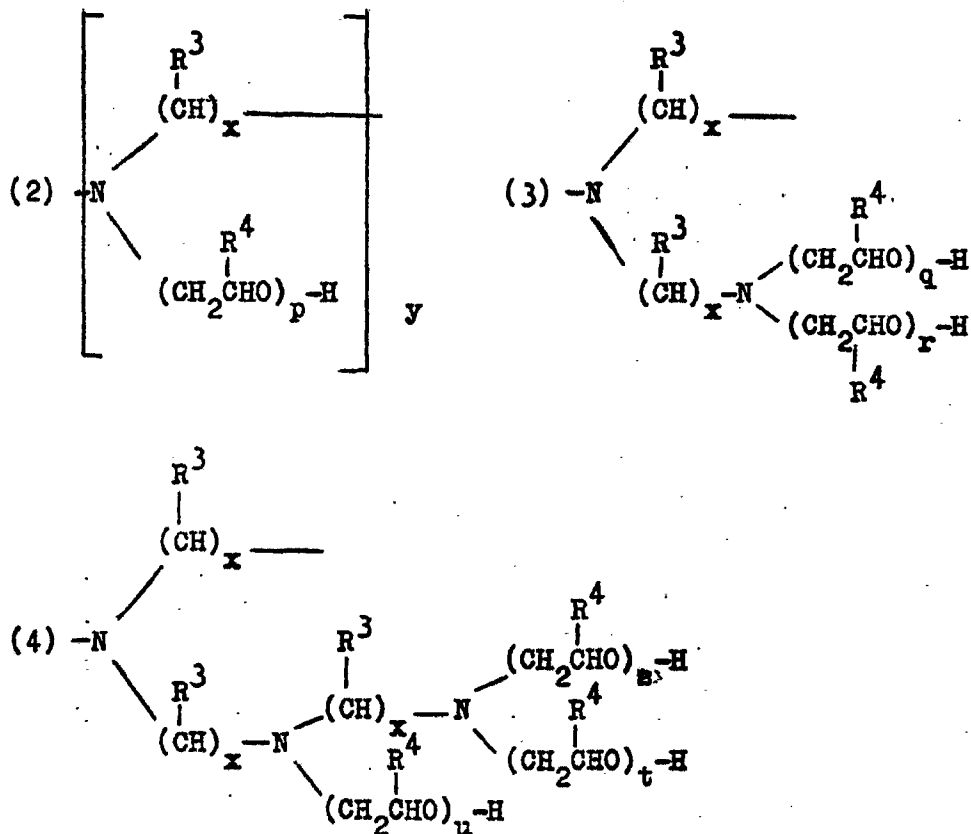


5 donde R significa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 8 - 18 átomos de carbono, R' significa hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 - 4 átomos de carbono, n representa un número entero de 2 - 6, preferentemente 3, y ascendiendo la proporción molar entre alcandiamina N-sustituída y ε-caprolactama a 1 : 1 hasta 1 : 10;

B 3. las hidroxialquilaminas de fórmula III



15 donde R¹ significa un grupo alquilo con 1-16 átomos de carbono, R² significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 - 16 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono de los grupos alquilo R¹ y R² se encuentra en la zona de 6 a 20, preferentemente 8 - 18, y en el caso de R² = H el grupo alquilo R¹ posee 6 - 16 átomos de carbono, R⁴ significa hidrógeno o metilo, y m, n y o tienen los valores numerales 0 ó 1 - 3, y el símbolo A representa: (1) una valencia C-N sencilla o uno de los grupos (2), (3) y (4)



con los significados $\text{R}^3 = \text{H}$ y/o CH_3 , $x = 2 - 6$, $y = 1 - 3$, y p, q, r, s, t, u en cada caso 0 ó 1 - 3, bajo la condición de que en cada agrupación de polialquilenoxi $-(\text{CH}_2\text{-CHR}^4\text{-O})-$ el sustituyente R^4 puede significar en forma unitaria o mixta hidrógeno o metilo, y en el caso de que R^4 signifique unitariamente metilo, la suma de todos los números de índice m a u existentes sea como máximo el número 5, preferentemente el número 1 ó 2; y

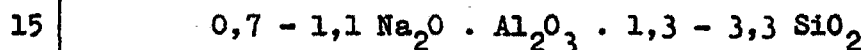
10 B 4. los productos de adición de 1 mol de etilenglicol y 1 mol de un $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -epoxialcano en posición final o interior, y sus productos de adición con 1 - 6 moles de óxido etilénico, y a continuación ésta se transforma en un producto sólido pulverulento, tal como por secado por pulverización.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión se ajusta a un pH entre 7 y 12.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el componente B se emplea en un 0,3 hasta 4 % en peso, referido al peso total de la suspensión y la proporción del componente A se encuentra preferentemente entre un 25 hasta 40 %.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente A tiene una capacidad ligadora de calcio en la zona entre 50 hasta 200 mg de CaO/g, preferentemente de 100 a 200 mg de CaO/g del componente anhidro A.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente A es cristalino y presenta la composición



6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente A muestra en el diagrama de difracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia (los valores d recogidos con irradiación de Cu-K_α en Å:

4,1; 3,68; 3,38; 3,26; 2,96; 2,73; 2,60 ó
4,4; 3,8; 2,88; 2,79; 2,66.

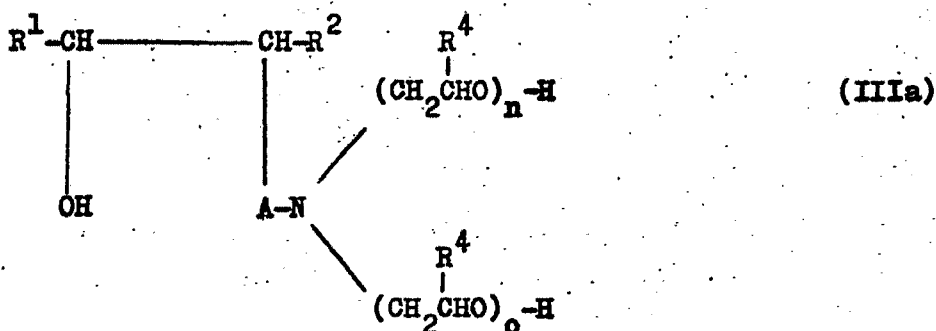
7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como componente B se emplea al producto de adición de 1 - 3 moles de óxido etilénico u óxido propilénico a 1 mol de N-(C₁₀-C₁₈)-alquil-1,3-propandiamina monosustituida.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como componente B se emplea el producto de

adición de 1 - 3 moles de óxido etilénico y el producto de reacción de 1 mol de la N-(C₁₀-C₁₆)-alquil-1,3-propandiamina con 1 - 3 moles de ε-caprolactama.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como componente B se emplea una hidroxialquilamina de fórmula II con un punto de enturbiamiento en agua inferior a 50°C.

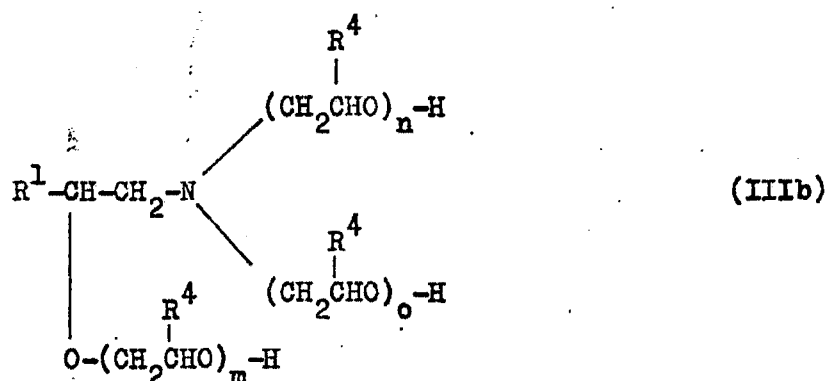
10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 y 9, caracterizado porque como componente B se emplea una hidroxialquilamina de fórmula IIIa :



15 donde R¹ significa un grupo alquilo con 1 - 16 átomos de carbono, R² significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 - 6 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono en R¹ y R² se encuentra en la zona de 6 - 20, preferentemente 8 - 18, y en el caso de R² = H el grupo alquilo R¹ tiene 6 - 16 átomos de carbono, R⁴ significa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno, A significa uno de los grupos (2), (3) y (4), arriba definidos, y los números de índice n y o así como p hasta u en A
20 tienen el valor 0 ó 1.

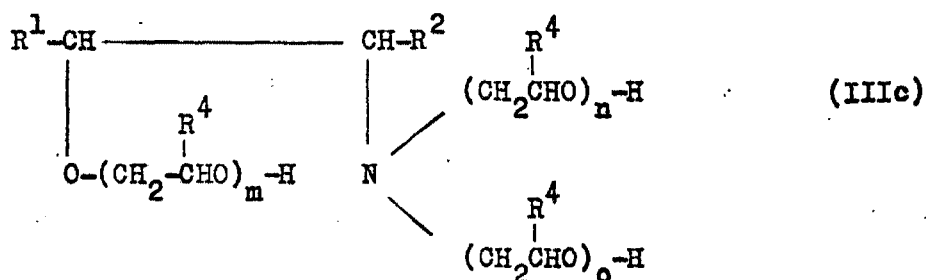
11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque adicionalmente a un C₂- ó C₃-alquenóxido se incorpora una hidroxilamina de fórmula IIIa, preferentemente reaccionada con óxido etilénico.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 6 y 9, caracterizado porque como componente B se emplea una hidroxi-
alquilamina de fórmula IIIb



5 donde R¹ significa un grupo alquilo con 6 - 16 átomos de carbono, R⁴ significa hidrógeno o metilo, m tiene el valor numeral 0 ó 1 - 3, y n y o, en cada caso, tienen los valores numerales 0 ó 1 - 3, donde la suma de n + o es como mínimo de 1.

10 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 y 9, caracterizado porque como componente B se emplea una hidroxi-
alquilamina de fórmula IIIc



15 donde R¹ y R² representan grupos alquilo con 1 - 16 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono en R¹ y R² se encuentra en la zona de 6 - 20, preferentemente 8 - 18, R⁴ significa hidrógeno o metilo, y donde m, n y o tienen los valores

numerales 0 ó 1 - 3, preferentemente el valor numeral 0 y la suma de $n + o$ como mínimo el valor numeral 1, especialmente el valor numeral entre 2 y 5.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se emplea una hidroxialquilamina de fórmula IIIc donde R^4 significa hidrógeno.

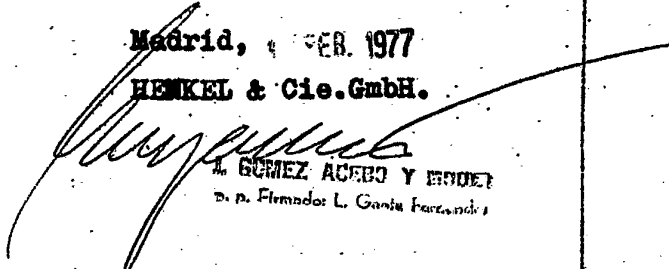
10 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque como componente B se emplea el producto de adición de 1 mol de $C_{10}-C_{18}$ -epoxialcano en posición interna y 1 mol de etilenglicol o de su producto de adición a 1 - 3 moles de óxido etilénico.

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

Esta Memoria consta de 59 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 FEB. 1977

HENKEL & Cie.GmbH.


L. GÓMEZ ACEBO Y ERDIER
D. D. Firmado: L. Gómez Acebo y Erdier