



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	12	A 1
		21	<b>455646</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

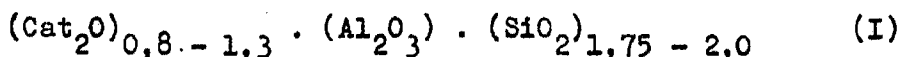
- 4 FEB. 1977

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
A 842/76	6.2.76	Austria.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUSPENSIONES ACUOSAS ADECUADAS PARA SU ELABORACION A AGENTES DE LAVADO Y DE LIMPIEZA.		
71 SOLICITANTE (S)		
HENKEL & CIE.GmbH, y DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Düsseldorf, República Federal Alemana, y Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt/Main, República Federal Alemana, respectivamente.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Willi Wüst, Günter Just, Chem.Ing., Dr. Franz-J. Carduck.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

15 NOV. 1977

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de suspensiones acuosas adecuadas para su elaboración a agentes de lavado y de limpieza, de silicatos hidrosolubles, capacitados para el intercambio de cationes, conteniendo aún  
5 agua ligada, de fórmula general



En esta fórmula significa Cat un catión alcalino. La invención se refiere además a las suspensiones obtenibles según el procedimiento y a su empleo, en especial para la preparación  
10 de agentes de lavado y de limpieza.

Los compuestos de fórmula general I están capacitados para el intercambio de cationes con los formadores de dureza del agua, esto es, con los iones de magnesio y de calcio. Su capacidad ligadora del calcio se encuentra por lo general por  
15 encima de 50 mg de CaO/g de sustancia activa (AS), preferentemente en la zona entre 100 y 200 mg CaO/g de sustancia activa. La capacidad ligadora de calcio se puede determinar según el procedimiento indicado en la parte de los ejemplos; bajo "sustancia activa" se entiende el material sólido obtenido después  
20 de secar durante 1 hora a 800°C.

Los silicatos insolubles en agua anteriormente descritos son de especial interés como materiales contenidos en los agentes de lavado y de limpieza, ya que están capacitados para sustituir total o parcialmente las sustancias de armazón de fos-  
25 fato hoy día aún empleadas principalmente.

Los silicatos de aluminio de la fórmula anteriormente indicada, capacitados para el intercambio de cationes, son conocidos. Su síntesis se efectúa por lo general preparando una mezcla de síntesis acuosa, que calculado se compone de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y

$\text{SiO}_2$  en la proporción indicada y además  $\text{Cat}_2\text{O}$  y agua, por reunión de las soluciones de los distintos componentes. En la mayoría de los casos, sirven las soluciones de aluminato alcalino y silicato alcalino como componentes de partida.

5 Ya se dispone de un gran número de distintos procedimientos para la obtención de tales compuestos dentro del margen arriba reseñado. Pero, sin embargo, existe la necesidad de un procedimiento, que con una duración de la reacción especialmente  
10 corta y alto rendimiento en volumen/tiempo, suministre silicatos de aluminio de la fórmula arriba indicada, que tengan una partícula extremadamente fina y, al mismo tiempo, presenten un espectro de granulometría estrecho.

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de los compuestos arriba mencionados, que a continuación se designan brevemente como "silicatos de aluminio", mediante  
15 mezclado de aluminato alcalino disuelto en agua con silicato alcalino disuelto en agua en presencia de alcali en exceso, caracterizado porque las soluciones acuosas, cuya composición total calculada respecto a su contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y su contenido  
20 en  $\text{SiO}_2$  corresponde a la fórmula arriba indicada, y en especial a la composición del producto deseado, pero que en total presentan como mínimo 2,5 moles de  $\text{Cat}_2\text{O}$  por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y como máximo 80 moles de agua por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la fórmula, rápidamente y bajo fuerte agitación, y porque la suspensión obtenida, en  
25 caso dado antes de la reunión total de las soluciones, preferentemente se sigue agitando fuertemente hasta sobrepasar su máximo de viscosidad, pero el mínimo de viscosidad preferentemente aún no se haya alcanzado, después de lo cual se conducen como mínimo 1 vez, y como mínimo hasta que las soluciones estén  
30 totalmente mezcladas, en forma reciclante, a través de un dispo-

sitivo desmenuzador, y después se mantiene en caso dado a temperatura más alta hasta la cristalización como mínimo parcial. Preferentemente se ajusta la suspensión a continuación mediante extracción por lavado del alcali en exceso, eliminación de como  
5 mínimo una parte de la lejía madre adherida y sustitución como mínimo parcial por agua, y/o mediante adición de un ácido a un pH inferior a 12,5.

Como cationes de metal entran en consideración los cationes alcalinos, de entre éstos preferentemente el ión potasio y en especial el ión sodio. A continuación se ilustra la  
10 invención a base de los silicatos de aluminio sódico, las indicaciones valen, sin embargo, en forma correspondiente para los silicatos de aluminio de otros cationes.

La composición de los silicatos de aluminio contenidos  
15 en las suspensiones preparadas según la presente invención se puede determinar mediante el análisis elemental usual, para lo cual se aíslan los silicatos de aluminio de la suspensión después de extraer por lavado a un pH de 10 (en una suspensión conteniendo, por ejemplo, un 30 % en peso de sustancia seca) y secán-  
20 dolos para eliminar el agua adherida. La fórmula arriba indicada comprende tanto los compuestos amorfos, como también los compuestos más o menos fuertemente cristalizados de la misma composición en bruto. El grado de cristalización se puede determinar asimismo en el silicato de aluminio aislado como anterior-  
25 mente descrito por comparación de los diagramas de inflexión de rayos X con muestras totalmente cristalizadas (máxima intensidad de las líneas de refracción de rayos X).

La secuencia de la mezcla es en sí arbitraria. Según una variante preferente de la invención se efectúa la mezcla de  
30 las soluciones de reacción, por ejemplo, de aluminato sódico o

bien silicato sódico, presentando en el recipiente de reacción algo de líquido, especialmente agua o como mínimo una parte de la solución de aluminato sódico e introduciendo rápidamente bajo agitación los demás reactantes. Aquí se trabaja ventajosamente de manera que en el recipiente de reacción, hasta que las soluciones de los reactantes se hayan reunido entre sí, un exceso calculado en  $Al_2O_3$ . Por ejemplo, se introduce la solución de aluminato y la solución de silicato de aluminio se vierte rápidamente bajo agitación. Sin embargo, también es posible la secuencia inversa, donde, por ejemplo, una solución de silicato sódico altamente concentrada primeramente se diluye con algo de agua.

Por otra parte, también es posible presentar sólo una parte de la solución de aluminio, esto es, por ejemplo, un 10 % o más, y después dosificar el resto de la solución de aluminato durante la reacción de las soluciones de reacción entre sí en el sistema de reacción. Todos los porcentajes son % en peso, siempre que no se señale otra cosa.

Fundamentalmente, la reacción se puede realizar a temperaturas arbitrarias, teniendo, naturalmente, preferencia el margen de temperatura bajo el cual el agua se encuentra en forma líquida bajo presión normal. En la mayoría de los casos se encuentran las temperaturas por encima de la temperatura ambiente.

Mediante la elevación de la temperatura se puede acelerar la reacción, y tiene preferencia realizar la mezcla de las soluciones a una temperatura en la zona entre 55 y 100°C, preferentemente entre 60 y 85°C. Aquí se emplea la solución de aluminato y/o solución de silicato preferentemente previamente calentada a una temperatura de la zona arriba indicada.

Por lo general se introduce el aluminato sódico en el sistema de reacción como solución de aluminato sódico. La pro

porción entre  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  en la solución de aluminato sódico no deberá corresponder aquí, sin embargo, necesariamente a la fórmula  $\text{NaAlO}_2$ ; más bien entran también en consideración otras proporciones de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras se garantice que la mezcla de síntesis preparada por mezcla de la solución de aluminato con la solución de silicato presenta la composición en el margen indicado. La proporción  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  puede ser mayor o inferior a 1 en la solución de aluminato sódico, pudiéndose emplear en caso límite el aluminato también en forma de hidrato de aluminio reactivo, que por el alcali enriquecido en forma correspondiente en la solución de silicato se transforma al mezclar in situ en aluminato sódico. Por lo general se encuentra la solución de aluminato en una proporción entre óxido alcalino y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior a 1,5, por ejemplo, en la zona entre 2,0 y 3,5. Tiene, en la mayoría de los casos, preferencia el margen entre 2,0 y 3,2.

Conforme a la composición variable entre amplios límites de la solución de aluminato se puede variar también entre amplios límites la composición de la solución de silicato. Por lo general se emplee el silicato como silicato hidrosoluble, por ejemplo, "Wasserglas". Siempre que la presencia del exceso de alcali necesario según la presente invención esté garantizado por un enriquecimiento de alcali en la solución de aluminato sódico, se puede emplear también un silicato pobre en alcali, donde como caso límite se menciona el ácido silícico reactivo, que bajo las condiciones de reacción en la mezcla de síntesis in situ se transforma en un silicato alcalino. Lo más ventajoso, es, sin embargo, el empleo de un silicato alcalino con una proporción molar entre  $\text{Cat}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  de aproximadamente 1 : 2,0 hasta 1 : 4, especialmente 1 : 2,2 hasta 1 : 3,8.

La composición de la mezcla de síntesis empleada dentro del margen de la invención corresponde con respecto a la proporción de  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  calculada a la proporción arriba indicada en los silicatos de aluminio suspendidos, que asciende a 1,75 : 1 hasta 2 : 1. Los silicatos de aluminio preferentes, especialmente los silicatos de aluminio sódico preferentes presentan frecuentemente proporciones entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la zona de 1,8 hasta 1,9. La composición del silicato de aluminio suspendido corresponde respecto a la proporción  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a la composición de la mezcla de síntesis, pudiéndose presentar reducidas variaciones debido a que además del silicato de aluminio precipitado se encuentra aún una reducida cantidad de aluminato o bien silicato sin reaccionar, que se retira esencialmente durante el lavado. Tales variaciones son, sin embargo, reducidas y en su magnitud se encuentran en la mayoría de los casos en la zona del límite de error de la determinaciones analíticas.

Un parámetro especialmente importante es la cantidad de alcali presente en la mezcla de síntesis; ésta asciende como mínimo a 2,5 moles de óxido alcalino por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tiene aquí preferencia una proporción de 2,8 hasta 3,8, especialmente de 3,0 hasta 3,6 moles de óxido alcalino por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El contenido calculado en  $\text{Na}_2\text{O}$  o bien el contenido en óxido alcalino en el silicato de aluminio aislado se encuentra dentro del margen indicado, y esto en la mayoría de los casos en unos 0,8 hasta 1,2, especialmente en 0,9 hasta 1,15 moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Proporciones molares superiores a 4 moles de óxido alcalino por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no son, por lo general, ya ventajosas en el sentido de la invención.

Otro parámetro esencial es la cantidad de agua presente.

El contenido de agua de la mezcla de síntesis se deberá encontrar por debajo de unos 80 moles de  $H_2O$  por mol de  $Al_2O_3$ . El límite inferior del contenido de agua está aquí dado por el límite de la agitabilidad; es decir, en la mezcla de síntesis deberá estar presente como mínimo tanta agua, de manera que la mezcla se pueda agitar en todos los estados del procedimiento. Esta parte límite inferior de agua en la mezcla de síntesis puede encontrarse por debajo de 45 moles de agua por mol de óxido de aluminio.

Por lo general se han acreditado, sin embargo, cantidades de agua en la zona entre 45 y 75 moles de agua/mol de  $Al_2O_3$ . Este margen es especialmente ventajoso cuando se trata de preparar productos, que con la composición dada presenten una capacidad intercambiadora de iones lo más alta posible, por ejemplo, la capacidad de ligazón lo más alta posible para los iones formadores de dureza del agua corriente. Tales productos son, preferentemente, altamente cristalinos y presentan la estructura de la así llamada Zeolita A. Según la duración de la etapa de cristalización se pueden presentar además de la zeolita también otros compuestos cristalinos y/o amorfos, por ejemplo, hidrosodalita. Siempre que no sea importante el ajuste de una capacidad de intercambio de iones lo más alta posible, pueden tener preferencia dentro del margen de la invención también proporciones de preparado en la mezcla de síntesis con menos de 45 moles de  $H_2O$  por mol de  $Al_2O_3$ ; en ésta se observa un rendimiento por volumen/tiempo especialmente favorable con una partícula fina simultáneamente extraordinaria y ausencia de aglomerados. Proporciones de preparado especialmente favorables para el ajuste de una capacidad intercambiadora lo más alta posible (determinado como capacidad ligadora de calcio) se encuentran en propor-

ciones molares de  $H_2O/Al_2O_3$  en la zona entre 45 : 1 y unos 60 : 1.

5 En la mezcla de los reactantes entre sí se obtiene, por lo pronto, primero una solución clara con el agua, que, sin embargo, según la temperatura de mezcla se espesa más o menos rápidamente enturbiándose y en forma gelatinosa. Se presenta aquí un fuerte aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción que, sin embargo, al continuar la fuerte agitación retrocede. El desarrollo de la viscosidad de la mezcla de reacción se puede seguir, por ejemplo, a base de la recepción de energía del  
10 agitador.

15 Cuando se ha sobrepasado el máximo de viscosidad, se retorna la mezcla de reacción desde el recipiente de reacción a un dispositivo desmenuzador, donde se expone a altos esfuerzos de cizallamiento. Aquí se reduce la viscosidad hasta su mínimo. Preferentemente se pasará el dispositivo desmenuzador varias veces, por ejemplo, de 2 a 7 veces, pudiéndose proceder, por ejemplo, de manera que la suspensión se retorne desde el dispositivo de desmenuzación al recipiente de reacción, donde las soluciones de los reactantes son ulteriormente dosificadas que al principio del trasbase de las suspensiones desde el recipiente de reacción al dispositivo desmenuzador no se habían agregado aún totalmente. A continuación pasa la mezcla de reacción de nuevo el dispositivo desmenuzador.

25 Como ya se ha mencionado, la velocidad de reacción, es decir, la velocidad de la precipitación, depende de la temperatura, el máximo de la viscosidad se alcanzará, por lo tanto, según la temperatura antes o después y, conforme a la temperatura, se efectuará la más rápida o más lentamente la caída de la  
30 viscosidad una vez sobrepasado el máximo. Para la extracción de

la mezcla de reacción del recipiente de reacción y su traslado al dispositivo desmenuzador esto significa que por lo general se comenzará entre 1 a 120 segundos después de sobrepasarse el máximo de la viscosidad.

5 Si, como generalmente es preferente, la mezcla de los reactantes se efectúa a temperaturas en la zona entre 55 y 100°C, preferentemente entre 60 y 85°C, entonces el máximo de viscosidad se alcanza con extraordinaria rapidez, por lo que bajo circunstancias puede ser conveniente regular el procedimiento a  
10 base de determinadas indicaciones de tiempo para las distintas etapas del procedimiento, que tomando como base el control de la viscosidad. Así se efectúa la mezcla de los reactantes entre sí por lo general dentro de un período de unos 3 segundos hasta 5 minutos, preferentemente desde unos 3 segundos a unos 2 minutos,  
15 en especial dentro de un período de unos 4 - 60 segundos. El mantenimiento de las condiciones de reacción adecuadas está garantizado si en el plazo de unos 0 - 120 segundos, preferentemente en el plazo de unos 0 - 60 segundos después de la reunión de las cantidades de reactantes calculadamente necesarias  
20 para la formación de la mitad de la cantidad de producto prevista, se comienza a conducir la suspensión obtenida a través del dispositivo desmenuzador. El tratamiento en el dispositivo desmenuzador se comenzará por lo general no más tarde de 60 segundos después de la reunión completa entre sí de los reactantes.

25 Como dispositivos de desmenuzación se emplean dentro del marco de la invención los dispositivos que, por ejemplo, se utilizan para emulsionar un líquido con otro líquido de por sí solos no mezclables con éste, o para dispersar sólidos de tamaños de partícula pequeños en líquidos. Los fenómenos que dife-  
30 rencian el efecto de los dispositivos desmenuzadores en el senti

do de la invención de los simples agitadores son: elevadas fuer-  
zas de cizallamiento, cavitación, torsión y turbulencia. En es-  
pecial se trata en los dispositivos desmenuzadores empleados  
según la presente invención de aquéllos en los que se presenta  
5 cavitación en la elaboración de líquidos.

Un ejemplo de un dispositivo desmenuzador que se puede  
emplear según la invención es un homogenizador de alta presión,  
en el que el proceso de homogenización se realiza en así llama-  
das válvulas homogenizadoras, donde la mezcla de líquidos que  
10 está bajo alta presión o bien dentro del margen de la invención  
la suspensión de partículas de silicato en medio acuoso, que  
está bajo alta presión, se destensa repentinamente, esto es, ex-  
poniéndola a una presión exterior mucho más baja.

Los dispositivos de desmenuzación empleados son espe-  
cialmente aquéllos que permiten tratar suspensiones bajo condi-  
15 ciones, en las que líquidos en sí no miscibles, tales como agua y  
benceno se emulsionan entre sí bajo la formación de emulsiones,  
bajo presencia de agentes tensioactivos o bien emulsionantes  
naturalmente inestables, con un tamaño de partícula entre 0,1  
20 y 10  $\mu$ .

Un ejemplo de tales homogenizadores arriba descritos  
son los homogenizadores de Gaulin o bien los homogenizadores  
de alta presión en el mercado.

Otros dispositivos desmenuzadores utilizables según  
25 la presente invención, esto es, dispositivos homogenizadores,  
son los así llamados mezcladores de líquidos, que se componen  
de unidades estator y rotor. Por ejemplo, los así llamados mez-  
cladores de líquidos de multifrecuencia se componen de un siste-  
ma de varias etapas de placas estator y discos rotor, teniendo  
30 las placas estator círculos de agujeros a través de los cuales

fluye el material mezclado en dirección axial. Estos agujeros se encuentran profundizados en canales anulares dispuestos simétricamente a ambos lados de las placas estator. Los flancos de los canales pueden mostrar un dentado de desarrollo especial.

5 En los canales circulan los pasadores cizalladores de los discos rotores asimismo dispuestos en forma anular.

Para la mayoría de los empleos de los silicatos de aluminio intercambiadores de iones tienen preferencia los productos cristalinos, por lo que en forma correspondiente a continuación a la terminación de la conducción reciclada de la suspensión a través del dispositivo desmenuzador la suspensión se somete preferentemente a una etapa de cristalización. Esta consiste en mantener la suspensión del silicato de aluminio insoluble en agua después de la etapa de desmenuzación hasta ajustarse  
10 el grado de cristalización deseado, determinable por rayos X, del silicato de aluminio suspendido a una temperatura entre 50 y 100°C, preferentemente entre 70 y 95°C. Ha demostrado ser ventajoso, si bien en forma alguna imprescindible, no alimentar durante la etapa de cristalización de la suspensión ninguna energía  
15 de agitación o sólo una muy reducida. Ha demostrado ser favorable una realización continua de la etapa de cristalización, en la que a las suspensiones tixotrópicas en este estado preferentemente sólo se les alimenta tanta energía de agitación, de manera que se mantengan fluidas o bien bombeables o bien transportables.  
20 Por lo general tiene preferencia tanto en la realización continua, como en la realización discontinua de la etapa de cristalización alimentar a la suspensión tixotrópica sólo tanta energía de agitación como sea necesaria para mantenerla fluible o bien transportable.  
25

30 También la cristalización es acelerada por el aumento

de la temperatura, por lo que es conveniente elevar las temperaturas de las suspensiones, con objeto de su cristalización, como mínimo parcialmente por la temperatura que se presenta durante la mezcla de las soluciones de aluminato y silicato.

5 Especialmente adecuado para la cristalización es un procedimiento, en el que la temperatura de la suspensión se eleva rápidamente, por ejemplo, por soplado de vapor o por un calentamiento externo, a  $90 - 95^{\circ}\text{C}$  y se mantiene en esta zona de temperatura hasta presentarse el grado de cristalización deseado en el silicato de aluminio suspendido o dejar bajar de nuevo la temperatura a entre  $50$  y  $90^{\circ}\text{C}$  y mantenerla en esta zona hasta ajustarse el grado de cristalización deseado. La mezcla de la solución de aluminato y silicato, que se ha efectuado previo a la etapa de condensación, se puede realizar a  $60$  hasta  $70^{\circ}\text{C}$ .

15 Dentro de la etapa de cristalización se pueden mantener las suspensiones también durante mayor tiempo a temperatura más alta a que es necesaria para ajustar el grado de cristalización deseado, ya que en caso dado puede ser deseable influenciar de esta manera otras propiedades de la suspensión, por ejemplo, la distribución de la granulometría de las partículas de silicato de aluminio. La duración de la etapa de cristalización puede encontrarse entre unos 3 minutos y varias horas. Aquí se ha demostrado sorprendentemente que en la combinación descrita de las medidas de procedimiento se obtienen valores especialmente altos para la capacidad de ligar de calcio ya con unos tiempos de cristalización extraordinariamente cortos. Así se encuentra la duración de la etapa de cristalización en la mayoría de los casos por debajo de 2 horas, concretamente por lo general en unos 5 - 65 minutos.

30 En el tratamiento, en caso dado, repetido, en el dispositivo de desmembración o bien, si se ha previsto, a continua-

ción de la etapa de cristalización, se puede enfriar la suspensión efectuándose entonces la neutralización parcial prevista de la suspensión por lavado y/o por adición de ácido, con el fin de la neutralización parcial prevista se puede liberar la suspensión, por ejemplo, por lavado de como mínimo una parte de su contenido en alcali en exceso. Para esta finalidad se libera la suspensión de como mínimo una parte de la lejía madre, por ejemplo, por separación por centrifugación o separación por filtración, después de lo cual se agrega agua y, en caso dado, separando de nuevo la lejía madre ahora diluída. Especialmente ventajosa en la técnica del lavado por desplazamiento. Por lo general, se ajusta el pH a un valor inferior a 12,5. Las suspensiones se pueden elaborar, sin embargo, también a unos valores pH más altos a agentes de lavado y de limpieza.

En la neutralización parcial se puede influenciar naturalmente la concentración de la suspensión. Fundamentalmente se puede ajustar arbitrariamente reducida la concentración mediante adición de la cantidad de agua necesaria. Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención es, sin embargo, que se obtienen partículas de silicato de aluminio, que presentan un comportamiento de suspensión extraordinariamente favorable. No sólo se pueden preparar suspensiones de concentración comparativamente baja con contenidos en sólidos de, por ejemplo, un 5 - 20 ó suspensiones de concentración media de un 20 - 30 % en peso, sino también suspensiones que con pH entre 7 y 11,5 también se pueden manipular con contenidos en sólidos en la zona entre un 30 y aproximadamente un 53 % en peso. En este margen de concentración se aprecian especialmente las ventajas producidas por el procedimiento de preparación, de manera que, cuando se tiene la intención de un ulterior secado de las suspensiones, y, por lo tanto, no se desea agua en exceso, se pueden

emplear con especial ventaja suspensiones según la presente invención aún líquidas, sin más bombeables, con contenidos en sólidos superiores a un 35 %, por ejemplo, en la zona de un 37 - 50 %. Bajo la expresión "suspensión" en el sentido de la invención, se entienden, sin embargo, también las mezclas de silicato de aluminio/agua, que ya no son bombeables, esto es, aquellas mezclas que presentan un contenido en sólidos de hasta un 60 y hasta un 70 % en peso.

Cuando aquí se habla: "contenido en sólidos", entonces se refiere en general al contenido en compuesto de fórmula I. El contenido en sólidos se determina separando por filtración los silicatos de aluminio de fórmula I, lavándolos cuidadosamente hasta un pH del agua de lavado de 10 y después secándolos durante 1 hora a 800°C para retirar el agua adherida. Una suspensión según la presente invención, que presenta, por ejemplo, un "contenido en sólidos" de un 31 % en peso, contiene, por lo tanto, calculado un 31 % en peso de producto separado y secado como anteriormente descrito, pudiendo naturalmente estar también presentes otros productos, que participan en la preparación, que si bien en forma pura son sólidos, al lavar son extraídos como sustancias solubles en agua.

Por lo general, el pH de la suspensión se ajustará después de la etapa de desmenuzación y, en caso dado, de la ulterior etapa de cristalización, no sólo por lavado a valores por debajo de 12,5. Más bien ha demostrado ser ventajoso producir la neutralización parcial como mínimo en una parte mediante adición de ácido. Por ejemplo, la suspensión de silicato de aluminio se puede lavar hasta que con una concentración en sólidos de un 30 % en peso o más, presente menos de un 5 % de alcali en exceso y después neutralizar mediante adición de ácido. Prefe-

rentemente se lavará hasta un contenido en alcali de un 3 % o menos, especialmente de un 2 % o menos. Las indicaciones de porcentaje se refieren al peso total de la suspensión. El pH de la suspensión se encuentra por lo general entre aproximadamente 6 y 11,5, en la mayoría de los casos por encima de 7 y, preferentemente, entre unos 8 y 11.

Como ácidos libres entran especialmente en consideración los ácidos minerales, así, por ejemplo, el ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico. Los ácidos que en detalle se emplean para la neutralización o bien neutralización parcial dependen esencialmente del empleo previsto para la suspensión. Si la suspensión está, por ejemplo, prevista para la obtención de agentes de lavado y de limpieza conteniendo silicato de aluminio, entonces se seleccionará por lo general ácido sulfúrico, ya que en la neutralización formará el sulfato sódico que no molesta en el proceso de lavado.

Al agregar el ácido se deberá evitar una acidificación excesiva local de la suspensión, ya que los productos del procedimiento son sensibles a los ácidos libres. Sin embargo, aquí no se presentarán problemas, ya que mediante buena agitación y/o lenta adición se pueden evitar bajadas locales del pH hasta una zona en la que los productos sean disueltos o dañados.

Si se ha previsto la elaboración a agentes de lavado y de limpieza, entonces es especialmente conveniente emplear como ácido una sustancia, cuyas sales hidrosolubles tengan actividad tensioactiva, en especial actividad de lavado. Ácidos adecuados para la neutralización son, por lo tanto, los agentes tensioactivos aniónicos en su forma de ácido, y, en especial, los agentes tensioactivos aniónicos del tipo de los sulfatos o de los sulfonatos. Estos agentes tensioactivos contienen en la molécula como mínimo un resto orgánico hidrófobo, y es en la ma-

yoría de los casos un resto hidrocarburo alifático con 8 a 26, preferentemente 10 a 22 y, en especial, 12 a 18 átomos de carbono o un resto alquil-aromático con 6 a 18, preferentemente 8 a 16 átomos de carbono alifáticos. Como agentes tensioactivos del tipo sulfato 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 monoclefinas 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 agentes tensioactivos del tipo sulfonato son los ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfograsos, por ejemplo, los ácidos  $\alpha$ -sulfónicos de ésteres de metilo o etilo hidrogenados del ácido graso de coco, de palma o de sebo.

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

Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados, que en su forma de ácido se pueden emplear según la presente invención para la neutralización, son los ésteres o bien amidas de ácido graso de ácidos hidroxi- o aminocarboxílicos o bien ácidos sulfónicos, tal como, por ejemplo, los sarcósidos de ácido gra-

so, los glicolatos, lactatos, tauridas o isotionatos de ácido graso.

5 El empleo de agentes tensioactivos aniónicos en su forma de ácido para la neutralización o bien neutralización parcial de alcalis en exceso demuestra ser especialmente ventajoso también debido a que las suspensiones así obtenidas presentan una estabilidad en la suspensión claramente mejorada, lo que es de considerable ventaja para la ulterior elaboración, pero también para su almacenamiento.

10 Otros compuestos adecuados para la estabilización de las suspensiones, que se emplean como ácidos libres, y así se pueden emplear para la neutralización parcial, naturalmente también utilizables en forma de sus sales, son los ácidos policarboxílicos polímeros, en especial sintéticos. De entre éstos  
15 son de mencionar especialmente el ácido poliacrílico y el ácido poli- $\alpha$ -hidroxiacrílico. El peso molecular de los compuestos adecuados de esta clase se encuentra por lo general por encima de 20.000.

20 Otros agentes de estabilización adecuados son los ácidos fosfónicos, especialmente los ácidos di- y polifosfónicos, tal como, por ejemplo, el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, el ácido dimetilaminometandifosfónico, el ácido fosfonobutan-tricarboxílico, el ácido trimetilenmetantrifosfónico.

25 Una estabilización de las suspensiones se puede lograr también agregándole a las suspensiones agentes de estabilización que no tengan carácter ácido, esto es, por ejemplo, agentes tensioactivos aniónicos como sales solubles en agua. En este caso se efectuará naturalmente la reducción del pH a valores por debajo de 12,5 ó, especialmente, de 11,5 mediante las medidas  
30 anteriormente descritas. Por ejemplo, se puede realizar la reduc

ción del pH mediante lavado y/o adición de un ácido.

Para la estabilización entran, sin embargo, también en consideración agentes tensioactivos no iónicos, habiéndose acreditado especialmente los agentes tensioactivos no iónicos insolubles en agua, compuestos con puntos de enturbiamiento en agua por debajo de aproximadamente 50°C, especialmente por debajo de la temperatura ambiente.

Respecto a los agentes tensioactivos no iónicos, que en el sentido de la invención son adecuados para la estabilización de las suspensiones, se ha de mencionar lo siguiente:

Tienen en común con los agentes de suspensión no iónicos preferentes, que presentan un punto de enturbiamiento, determinado según DIN 53917 en solución acuosa de butildiglicol, en la zona de unos 40 - 85°C, especialmente de 55 - 85°C.

Agentes tensioactivos no iónicos especialmente adecuados son los productos de etoxilación de alcoholes saturados, que llevan 16 - 18 átomos de carbono, con 1 - 8 moles de óxido etilénico por mol del alcohol. Agentes de estabilización no iónicos adecuados se encuentran, sin embargo, por lo general en el grupo de los compuestos, que como resto hidrófobo presentan un resto alquilo o bien alqueno de cadena larga, conteniendo en la mayoría de los casos 10 - 20, preferentemente 12 - 18 átomos de carbono, siendo éste en la mayoría de los casos de cadena recta, pero pudiendo ser también de cadena ramificada. Restos hidrófobos insaturados están en la mayoría de los casos insaturados, tal como el resto de ácido oleico que se encuentra con especial frecuencia. El grupo hidrófilo está formado en la mayoría de los casos por restos de polialcohol, tales como restos de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol o glicerina, que a través de grupos éster, amida, éter o amino están enlazados con el resto

hidrófobo. Son de destacar especialmente los productos de adición de óxido etilénico. Aquí tienen preferencia de entre los productos de adición de óxido etilénico del mismo punto de enturbiamiento generalmente aquéllos con un resto hidrófobo más largo, de C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>. Agentes de estabilización adecuados son, por ejemplo, además de los productos de adición de óxido etilénico a alcohol graso especialmente destacados, las mono- y dietanolamidas de ácidos carboxílicos con 10 - 20, preferentemente 12 - 18 y, en especial, 12 - 14 átomos de carbono. Estos compuestos se derivan preferentemente de ácidos carboxílicos saturados y de cadena recta. Las amidas mejor adecuadas se pueden considerar como productos de reacción de amidas de ácido carboxílico con óxido etilénico, encontrándose el número de las unidades de óxido etilénico en la mayoría de los casos entre 1 y 6 y, en especial, entre 1 y 4.

Como estabilizadores de la suspensión en forma de éster adecuados son de mencionar los productos que se pueden considerar como productos de adición de ácidos carboxílicos con óxido etilénico, por ejemplo, los productos de adición de ácidos carboxílicos con 1 - 10 moles de óxido etilénico por mol de ácido carboxílico. Como componente alcohol en el éster entran, sin embargo, también en consideración los polialcoholes con más de dos grupos hidroxilo, así, por ejemplo, glicerina.

En lugar de los mencionados productos de etoxilación de alcoholes se pueden emplear también los correspondientes productos de etoxilación de aminas grasas, esto es, especialmente los productos de etoxilación de aminas primarias preferentemente saturadas, conteniendo 16 - 18 átomos de carbono, con 1 - 8 moles de óxido etilénico por mol de amida. Aquí han demostrado ser también adecuadas las aminas no etoxiladas. Sin embargo, también

son especialmente bien adecuados los productos con 2 a 5 moles de óxido etilénico por mol de amida. Además, son de mencionar como aditivos estabilizadores los alquilfenoles etoxilados con un punto de enturbiamiento en agua por debajo de la temperatura ambiente o bien un punto de enturbiamiento en solución acuosa de butildiglicol de 85°C (DIN 53917). Estos productos presentan unos 5 - 8 moles de óxido etilénico por mol de fenol, teniendo preferencia los productos de adición con 6 - 7 moles de óxido etilénico.

Como compuestos individuales, que ilustran las clases de agentes de suspensión no iónicos anteriormente mencionadas, sean mencionados: monoetanolamida del ácido laurínico, del ácido graso de coco, del ácido miristínico, del ácido palmitínico, del ácido estearínico y del ácido oléico; dietanolamida del ácido laurínico, miristínico, la dietanolamida de una mezcla de ácido graso de ácido laurínico y ácido miristínico, y la dietanolamida del ácido oléico; un producto de etoxilación de 5 moles de óxido etilénico por mol de un alcohol saturado, derivado del ácido graso de sebo, o bien amina, siendo asimismo adecuada la amina no etoxilada; el producto de adición de 7 moles de óxido etilénico a nonilfenol.

Como compuestos adecuados para la estabilización, que no tienen ni carácter ácido ni tensioactivo, entran en consideración los compuestos polihidroxi polímeros, preferentemente sintéticos, tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico.

Si dentro del margen de la invención se emplean aditivos estabilizantes, esto es, especialmente los agentes tensioactivos aniónicos o bien no iónicos arriba mencionados, entonces su proporción cuantitativa en las suspensiones de la presente invención puede ser extraordinariamente baja, lográndose asimismo

5 mo la estabilización deseada. También esto es una ventaja especial de la invención. Por ejemplo, muestran las suspensiones estabilizadas, obtenidas según la invención, ventajosamente un contenido en silicato entre un 30 y 55 % en peso, con un contenido en agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos en la zona de un 0,1 - 1 % en peso. Las concentraciones pueden variar naturalmente en una u otra dirección de lo indicado, el margen indicado es, sin embargo, claramente en la mayoría de los casos el preferente, especialmente la zona de un 0,2 - 0,7 % en peso.

10 Las suspensiones preparadas según la presente invención son en grado especial adecuadas para distintos fines de aplicación. Debido a las propiedades de su obtención, especialmente por la combinación según la presente invención de proporciones de preparado muy determinadas con la precipitación descrita, extraordinariamente rápida, y prácticamente ulterior elaboración inmediata, presentan las suspensiones ya estabilizadas y propiedades reológicas, que se encuentran considerablemente más favorables que las propiedades de las suspensiones de silicato de aluminio preparadas en forma tradicional. Estas suspensiones se pueden emplear, por lo tanto, ya como tales, estabilizadas, tal como arriba descrito, por ejemplo, por adición de un agente activo de lavado aniónico o no iónico, como agentes de fregado líquidos, que presentan una estabilidad de suspensión mejorada. Para el empleo como agentes de fregado líquidos pueden naturalmente contener agregadas ulteriores sustancias activas de lavado u otros componentes usuales en tales medios, por ejemplo, sustancias de armazón del grupo de los formadores de complejo inorgánicos y orgánicos para los formadores de dureza del agua.

30 Otro empleo especialmente importante para la práctica

de las suspensiones de la presente invención es su ulterior elaboración a productos pulverulentos, de aspecto seco. Especialmente se procede según la presente invención sometiendo las suspensiones a un secado por pulverización, en el que la suspensión se pulveriza a través de toberas o bien se aplica sobre discos rotativos y se reparte tan finamente, y las gotitas finas formadas en la pulverización se secan en una corriente de aire caliente. Los productos así obtenidos se caracterizan por un comportamiento a la re-suspensión especialmente favorable. Los productos pulverulentos obtenidos según la invención son, además, excelentemente adecuados para su empleo en agentes de lavado y de limpieza. También en el empleo anteriormente descrito se emplean las suspensiones preferentemente estabilizadas.

Un empleo especialmente importante de las suspensiones de la presente invención es su ulterior elaboración a agentes de lavado y de limpieza pulverulentos.

#### Ejemplos

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

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

Para determinar la dureza restante se determina el contenido de calcio por titración con EDTA (véase más abajo).

Las abreviaciones empleadas a continuación significan:

5 "TA + 5 EO" un producto de adición de 5 moles de óxido etilénico por mol de un alcohol graso obtenido por reducción de ácido graso de sebo, esencialmente saturado;

"ABS" la sal de un ácido alquilbencenosulfónico obtenido 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;

10 "OA + 10 EO" un producto de adición de óxido etilénico a alcohol oleílico industrial en proporción molar 10 : 1;

"silicato" un silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  calculado = 1 : 3,35);

"CMC" la sal de la celulosa carboximetilica;

15 "EDTA" la sal del ácido etilendiamintetraacético;

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

"Sal" la sal sódica de un ácido graso de sebo endurecido.

20 Ejemplo 1

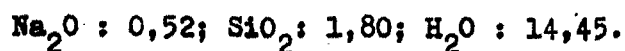
1 A)

En un recipiente precipitador, con una capacidad de 60 l, se introducen 32 kg de una solución de aluminato previamente calentada a  $60^\circ\text{C}$  de la siguiente composición calculada (proporciones mola-  
25 molares):

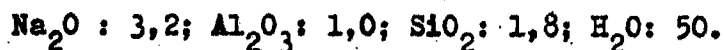
$\text{Na}_2\text{O} : 2,68; \text{Al}_2\text{O}_3 : 1,0; \text{H}_2\text{O} : 35,55.$

Desde un depósito de almacenamiento se agregaron después, bajo fuerte agitación con un agitador de hélice (670 rpm) en el transcurso de 6 a 8 segundos 10,0 kg de una solución de silicato sódico, que asimismo se había precalentado a 60°C, presentando la solución de silicato sódico un contenido en sólidos de un 35 % en peso.

En total, correspondía la solución de silicato sódico a la composición (proporciones molares):



Estas indicaciones de cantidades de moles se refieren a la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calculada, presente en total en la solución de aluminato sódico, que se supuso arbitrariamente con 1,0. La suma de los datos individuales para  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  da, por lo tanto, las proporciones molares, en las que están presentes los reactantes en la mezcla de reacción después de reunirse totalmente, aquí, por lo tanto:



Inmediatamente después de terminar la adición de la solución de silicato sódico se presenta la viscosidad del sistema acuoso ya más allá del máximo de la viscosidad y vuelve a disminuir. Se comienza, por lo tanto, inmediatamente a alimentar el gel en este estado aún bastante viscoso a través de una válvula ahora abierta en el fondo del recipiente de reacción a un dispositivo homogenizador (dispositivo desmenuzador) del tipo estator/rotor. Aquí se empleó un dispositivo desmenuzador del tipo "Suprator", fabricante: Firma Auer & Zucker, República Federal Alemana.

La cantidad en circulación ascendió a unos 1000 hasta

1500 l/hora. Durante el tratamiento con el dispositivo desmenuzador se redujo la viscosidad hasta alcanzar un valor límite, que, sin embargo, se encuentra claramente por encima de la viscosidad de las soluciones de aluminato o bien de silicato empleadas.

Durante la extracción de la suspensión a través del dispositivo desmenuzador se alimentaron en el transcurso de 10 a 12 segundos el resto de la solución de silicato sódico de la composición y temperatura arriba indicada al depósito precipitador. En total se necesitaron para reunir totalmente los reactivos aproximadamente 20 segundos. La temperatura final en la mezcla de reacción era de 70 - 72°C.

Después de una circulación durante unos 5 minutos, circulación en circuito-depósito precipitador-dispositivo desmenuzador-depósito precipitador, se alimentó la suspensión obtenida, que también en este estado se puede elaborar a agentes de lavado y de limpieza, a un filtro donde se retiró parcialmente la lejía madre, aproximadamente un 40 % del agua presente en total. El residuo de filtración se trató en el filtro con agua fresca, hasta que el agua saliente tenía un pH de 10. El producto obtenido, sólo producto sólido, correspondía a la fórmula  $1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{ SiO}_2$ .

1 B)

Alternativamente se trasladó, para la obtención de un producto totalmente cristalino, la suspensión primeramente obtenida a un recipiente de cristalización con una capacidad de unos 150 l, pudiéndose emplear, sin más, también un recipiente más pequeño. La temperatura en el recipiente de cristalización se elevó inmediatamente mediante soplado de vapor de agua a unos 90°C, y para lo cual se precisan unos 5 minutos. Después de alcanzarse esta

temperatura se deja la suspensión, sin agitación, durante 30 minutos a esta temperatura y a continuación se alimenta a un filtro. Se retira así una parte considerable de la lejía madre junto con aproximadamente  $1/3$  del alcali existente en total.

5 La cantidad de agua retirada se sustituye dos veces por la cantidad correspondiente de agua de lavado, obteniéndose seguidamente un residuo de filtración de la composición  $1,12 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{ SiO}_2 \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$ . Este producto se agita en algo de agua y la suspensión diluida obtenida se puede alimentar mediante bombas directamente a la producción de los agentes de lavado.

El producto obtenido en la forma arriba descrita presentaba una capacidad ligadora de calcio de  $163 \text{ mg CaO/g}$  de sustancia activa. La granulometría era:

15  $86 \% < 5 \mu$ ;  $94 \% < 10 \mu$ ;  $99 \% < 20 \mu$ .

El silicato de aluminio de la suspensión anteriormente descrita presenta en el diagrama de refracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia:

20  $12,4$ ;  $8,6$ ;  $7,0$ ;  $4,1 (+)$ ;  $3,68 (+)$ ;  $3,38 (+)$ ;  
 $3,26 (+)$ ;  $2,96 (+)$ ;  $2,73 (+)$ ;  $2,60 (+)$ .

25 Cuando el silicato de aluminio está menos fuertemente cristalizado, disminuye la intensidad de estas líneas de refracción de rayos X. Las líneas de interferencia más fuertes están designadas con "(+)". Todos los valores  $d$  están recogidos con irradiación  $\text{Cu-K}_\alpha$  y se indican en Angström ( $\text{Å}$ ).

1 c)

Del residuo de filtración obtenido como anteriormente descrito, conteniendo silicato de aluminio sódico cristalino, se preparan mediante mezcla con agua conteniendo agente tensioactivo suspen-

siones de silicato de aluminio sódico estabilizadas de la siguiente composición:

- a) silicato de aluminio sódico 33 % en peso; ácido alquilbencenosulfónico (sal sódica, C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub>-alquilo) 0,5 % en peso,
- 5 b) silicato de aluminio sódico 38 % en peso; producto de etoxilación de 5 moles de óxido etilénico con 1 mol de alcohol C<sub>16-18</sub>-graso 0,5 % en peso,
- c) silicato de aluminio sódico 40 % en peso; producto de etoxilación de b) 0,25 % en peso,
- d) silicato de aluminio sódico 35 % en peso; ácido poli- $\alpha$ -hidroxiacrílico (peso molecular aprox. 100.000) 0,5 % en peso,
- e) silicato de aluminio sódico 38 % en peso; ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico 0,8 % en peso.

15 En el caso de las variantes d) y e) contribuye la adición del agente de dispersión a la neutralización parcial de la suspensión.

#### Ejemplo 2

20 Una suspensión de silicato de aluminio sódico cristalizado se preparó como descrito en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que solamente se lavó hasta que la suspensión presentaba un contenido en NaOH de 1,15 % y un contenido en sólidos de un 36 %. El pH de esta suspensión se encontraba aún por encima de 13. Se dosificó ahora, bajo agitación simultánea en un recipiente de unos 150 l de capacidad, ácido sulfúrico acuoso al 20  
25 %, hasta bajar el pH a la zona de 10,3 - 10,8. La suspensión así obtenida presentaba un contenido en silicato de aluminio sódico de un 32 % en peso, un contenido en sulfato sódico de un 2,4 % en peso y un pH de 10,3. La capacidad ligadora de calcio del si-

5 licato de aluminio sódico se determinó en 157 mg de CaO/g de sustancia activa. En la observación microscópica de los silicatos de aluminio sódicos presentes se apreció una ausencia total de aglomeraciones indeseadas de las partículas primarias a aglomerados mayores.

Ejemplo 3

Suspensiones de silicato de aluminio sódico parcial hasta totalmente cristalinos se prepararon como descrito en el ejemplo 1, pero con las variaciones indicadas a continuación, caracterizándose los silicatos de aluminio sódico por su capacidad ligadora de calcio mencionada en las tablas.

Receta 2,8 Na<sub>2</sub>O . 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,8 SiO<sub>2</sub> . 50 H<sub>2</sub>O

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
15 Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
Solución de aluminato sódico	2,28	1,0		35,55

20 Precipitación a 60°C, accionado durante 5 minutos en circuito en el Supraton, calentado en el transcurso de 5 minutos a temperatura de cristalización (80° ó bien 90°) y cristalizando durante otros 60 minutos bajo agitación. Se comprobaron muestras finales e intermedias lavándose las suspensiones después de la etapa de cristalización como indicado en cada caso a un pH entre 9 y 11,5.

Temperatura de cristalización 80°C

	Tiempo de cristalización (min)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/AS)
5	15	37
	30	166
	60	169

Temperatura de cristalización 90°C

10	15	145
	30	171
	60	173

Ejemplo 4

Se procedió como en el ejemplo 3, pero con las siguientes modificaciones:

15 Receta  $2,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{ SiO}_2 \cdot 60 \text{ H}_2\text{O}$

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
Solución de aluminato sódico	2,28	1,0		45,55

20 Precipitación a 60°C, conducido en el circuito en el Supraton, calentado en el transcurso de 5 minutos a 85°C de temperatura de cristalización y cristalizando durante otros 90 minutos bajo agitación. Se comprobaron los productos finales e intermedios:

Tiempo de cristalización (min)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/g AS)
-----------------------------------	---

30	30
60	107
90	158

Ejemplo 5

Se procedió como en el ejemplo 3, pero con las siguientes modificaciones:

Receta  $3,2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{ SiO}_2 \cdot 44 \text{ H}_2\text{O}$

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
Solución de aluminato sódico	2,68	1,0		29,55

Precipitación a  $60^\circ\text{C}$ , conducido en circuito en el Suprator, calentado en 5 minutos a  $90^\circ\text{C}$  de temperatura de cristalización y cristalizado durante otros 60 minutos sin agitación.

Se comprobaron muestras finales e intermedias:

Tiempo de cristalización (min)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/g AS)
-----------------------------------	---

0	124
15	116
30	112
60	106

Ejemplo 6

Se procedió como en el ejemplo 6, pero con las modificaciones indicadas:

Receta  $3,2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{ SiO}_2 \cdot 60 \text{ H}_2\text{O}$

5

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
Solución de aluminato sódico	2,68	1,0		45,55

10

Precipitación a  $60^\circ\text{C}$ , accionado en circuito en el Supraton, en 5 minutos calentado a la temperatura de cristalización ( $80^\circ$  ó bien  $90^\circ\text{C}$ ) y cristalizado durante 60 ó bien 90 minutos bajo agitación. Se comprobaron muestras finales e intermedias.

Temperatura de cristalización  $80^\circ\text{C}$

15

Tiempo de cristalización (min)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/g AS)	Granulometría (partes en %)	
		$<10 \mu$	$<20 \mu$
30	59		
60	148	96	99
90	162	98	99

20

Temperatura de cristalización  $90^\circ\text{C}$

15	105		
30	161	98	99
60	163	99	> 99

Ejemplo 7

Se procedió como en el ejemplo 3, pero con las modificaciones indicadas:

Receta 3,6 Na<sub>2</sub>O . 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,8 SiO<sub>2</sub> . 50 H<sub>2</sub>O

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
Solución de aluminato sódico	3,08	1,0		35,55

Precipitación a 60°C, accionado en circuito en el Supratorn, calentado a temperatura de cristalización (70°C) y cristalizado durante otros 45 minutos bajo agitación. Se comprobaron muestras finales e intermedias:

Temperatura de cristalización 70°C

Tiempo de cristalización.(min)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/g AS)	Granulometría (partes en %)	
		< 10 μ	< 20 μ
15	165	87	97
30	166	95	99
45	167	96	99

Ejemplo 8

Se procedió como en el ejemplo 3, pero con las modificaciones indicadas:

Receta 3,6 Na<sub>2</sub>O . 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,8 SiO<sub>2</sub> . 70 H<sub>2</sub>O

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
Solución de aluminato sódico	3,08	1,0		55,55

5 Precipitación a 60°C, conducido en circuito durante 5 minutos en el Supraton, calentado a 90°C de temperatura de cristalización y cristalizado durante otros 90 minutos bajo agitación. Se comprobaron muestras finales e intermedias:

Tiempo de cristalización (min)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/g AS)	Granulometría (partes en %)		
		5 μ	10 μ	20 μ
30	163			
60	165	45	99	> 99
90	164	52	99	

Ejemplo 9

15 Se procedió como en el ejemplo 3, pero con las modificaciones indicadas:

Receta 3,2 Na<sub>2</sub>O : 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,8 SiO<sub>2</sub> . 70 H<sub>2</sub>O

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Solución de silicato sódico	0,52		1,80	14,45
20 Solución de aluminato sódico	2,68	1,0		55,55

Temperatura de precipitación variada entre 10°C y 90°C. Temperatura de cristalización a 90 - 95°C.

Temperatura de precipitación (°C)	Tiempo de cristalización (horas)	Capacidad ligadora de calcio (mg CaO/g AS)	
10	1,5	148	
5	30	158	
	45	1,0	161
		2,0	170
	60	2,0	158
		1,0	157
2,0		162	
10	2,0	159	
	75	1,0	163
	2,0	169	
90	0,5	128	

15 Ejemplo 10

Agentes de lavado pulverulentos, fluidos, de la composición indicada en la tabla 1, se prepararon como sigue:

Una suspensión básica, que se había preparado por introducción del residuo de filtración obtenido según el ejemplo 1 b, parcialmente neutralizado a un pH de aproximadamente 10,5, en una dispersión calentada a unos 70°C de un alcohol graso de sebo etoxilado con 5 moles de óxido etilénico por mol de alcohol, hidrogenado, y que presentaba un contenido de un 40 % en peso de silicato de aluminio y un 0,5 % en peso del agente de dispersión, en cada caso referido al peso total de la suspensión, se bombeó desde un depósito de almacenamiento a un depósito, en el que entonces se introdujeron 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. Este se alimentó mediante bombas a las toberas

de pulverización situadas en la parte superior de una torre pulverizadora y mediante pulverización y conducción en contracorriente de aire caliente (unos 200°C) se transformó en un polvo fino.

		A	B	
5	ABS	1,4 %	TA + 10 EO	7,0 %
	OA + 10 EO	8,0 %	TA + 5 EO <sup>2)</sup>	2,7 %
	Trifosfato sódico	7,8 %	Trifosfato sódico	20,0 %
	Silicato	5,4 %	Sosa	5,0 %
	CMC	0,8 %	Silicato	3,0 %
10	Silicato de aluminio <sup>1)</sup>		CMC	1,8 %
	(AS)	36,0 %	Silicato de aluminio <sup>1)</sup>	
	TA + 5 EO <sup>1)</sup>	0,45 %	(AS)	18,0 %
	Resto agua		TA + 5 EO <sup>1)</sup>	0,23 %
	y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		EDTA	0,5 %
15			MgSiO <sub>3</sub>	2,5 %
			Perborato <sup>3)</sup>	28,0 %
			Jabón	2,5 %
			Resto agua y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

2) TA + 5 EO agregado con los demás componentes

20 1) introducido con la suspensión básica

3) agregado después de la pulverización.

25 En lugar de la suspensión estabilizada con TA + 5 EO, se puede trabajar en la preparación de un agente de lavado correspondiente a B también con una suspensión, que contiene, por ejemplo, poliacrilato. Como el poliacrilato es un formador de complejo para calcio, se puede reducir en forma correspondiente la pro

porción de trifosfato sódico. En la preparación de agentes de lavado conteniendo ABS se puede emplear una suspensión conteniendo ABS según la invención, empleándose en un caso concreto un ABS con 11 - 13 átomos de carbono en el resto alquilo.

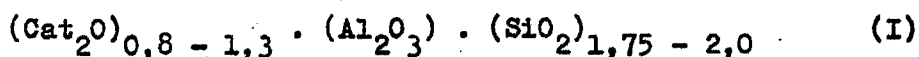
5 Ejemplo 11

Una suspensión acuosa preparada según el ejemplo 1, conteniendo aproximadamente un 40 % en peso de silicato de aluminio, se pulverizó en una corriente de aire caliente y se secó, es decir, se liberó del agua adherida. El silicato de aluminio pulverulento obtenido es excelentemente adecuado como agente desendurecedor del agua y como sustancia armazón para los agentes de lavado. Con especial ventaja se procede como anteriormente descrito, pero con una suspensión, que está compuesta como indicado en el ejemplo 1 Ca, contenido en silicato de aluminio, sin embargo, un 40 % en peso, o según el ejemplo 1 Cc. En estos casos se obtienen productos especialmente libres de polvo, que asimismo son excelentemente adecuados como agentes desendurecedores del agua y como sustancia armazón para los agentes de lavado.

20 Describa 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 suspensiones acuosas adecuadas para su elaboración a agentes de lavado y de limpieza de silicatos de partícula fina, capacitados para el intercambio de cationes, conteniendo aún agua ligada, insolubles en agua, de fórmula general



donde Cat significa un catión de alcali, mediante mezcla de aluminato alcalino disuelto en agua con silicato alcalino disuelto en agua en presencia de alcali en exceso, caracterizado porque las soluciones acuosas, cuya composición total calculada con respecto a su contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y su contenido en  $\text{SiO}_2$  corresponde a la fórmula arriba indicada, en especial a la composición del producto deseado, pero que en total presentan como mínimo 2,5 moles de  $\text{Cat}_2\text{O}$  por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y como máximo 80 moles de agua por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se mezclan rápidamente y bajo fuerte agitación, y porque la suspensión obtenida, en caso dado antes de la reunión total de las soluciones, se sigue agitando fuertemente preferentemente como mínimo hasta que se sobrepase su máximo de viscosidad, pero, sin embargo, preferentemente aún no se alcance el mínimo de viscosidad, después de lo cual se conducen como mínimo 1 vez y como mínimo tantas veces hasta que las soluciones estén totalmente mezcladas, en forma reciclante a través de un dispositivo desmenuzador, manteniéndose, en caso dado, después a una temperatura más elevada hasta la cristalización como mínimo parcial.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se selecciona una proporción entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  de 1 : 1,8 - 1 : 1,9.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Cat representa un ión potasio o, especialmente, un ión sodio.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque la mezcla de las soluciones se efectúa a una temperatura en la zona entre 55 y 100°C, preferentemente entre 60 y 85°C, empleándose la solución de aluminato o la solución de silicato o, preferentemente, ambas soluciones previamente calentadas a una temperatura en la zona indicada.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque se emplea una solución de silicato alcalino que presenta una proporción molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Cat}_2\text{O}$  en la zona de 2 - 4, preferentemente en la zona de 2,2 - 3,8.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque la suspensión del silicato de aluminio insoluble en agua se mantiene después del tratamiento, en caso dado múltiple, en el dispositivo desmenuzador, en una etapa de cristalización como mínimo hasta la presentación del grado de cristalización deseado, determinable por rayos X, del silicato de aluminio suspendido a una temperatura entre 50 y 100°C, preferentemente entre 70 y 95°C.

20

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque después del último tratamiento en el dispositivo desmenuzador la suspensión se calienta para la etapa de cristalización preferentemente mediante soplado de vapor de agua a una temperatura que se encuentre como mínimo 5°C por encima de la temperatura que se presenta por la mezcla de las soluciones de reactantes, preferentemente a 90 - 95°C, cuando la mezcla de los reactantes se efectuó en la zona de temperaturas entre 60 y 85°C.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 7, caracterizado porque durante la etapa de cristalización a la suspensión tixotrópica en este estado se le agrega tanta energía agitadora, de manera que se mantenga justamente fluída o bien bombeable.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la mezcla de las soluciones de aluminato y silicato se efectúa a una temperatura en la zona de 60 - 70°C, la temperatura se eleva entonces rápidamente, preferentemente mediante soplado de vapor o por calentamiento externo a 90 - 95°C y en esta zona de temperatura, o después de dejar bajar la temperatura a un margen entre 50 y 90°C, se mantiene hasta presentarse el grado de cristalización deseado en el silicato de aluminio alcalino suspendido.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 9, caracterizado porque la mezcla de los reactivos se introduce tanto alcali, de manera que se presenten calculado 2,8 - 3,8, preferentemente 3,0 - 3,6 moles de  $\text{Ca}_2\text{O}$ /mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 10, caracterizado porque se introduce, en total, tanta agua, de manera que estén presentes menos de un 75, preferentemente unos 45 - 60 moles de agua/mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 11, caracterizado porque el tratamiento de la suspensión en el dispositivo desmenuzador no se comienza hasta que la viscosidad en el sistema de reacción haya superado el máximo.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 12, caracterizado porque se prepara la suspensión de un silicato de aluminio, que presenta una capacidad ligadora de calcio superior a 50, preferentemente en la zona de 100 - 200 mg de  $\text{CaO}$ / g de

sustancia activa.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 13, caracterizado porque el dispositivo desmenuzador se pasa de 2 a 7 veces.

5 15.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 14, caracterizado porque el tratamiento en el dispositivo desmenuzador se comienza aproximadamente 1 - 120 segundos después de sobrepasarse el máximo de viscosidad.

10 16.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 15, caracterizado porque la mezcla de los reactantes se efectúa a temperaturas entre 55 y 100°C, preferentemente entre 60 y 85°C en el transcurso de un período de tiempo de unos 3 segundos hasta 5 minutos, preferentemente 3 segundos - 2 minutos y, en especial, en el transcurso de un período de unos 4 - 60 segundos, 15 después de lo cual a unos 0 - 120 segundos, preferentemente unos 0 - 60 segundos después de reunirse la cantidad de reactantes calculada necesaria para la formación de la mitad de la cantidad de producto prevista, se comienza a tratar la suspensión en el dispositivo desmenuzador.

20 17.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 16, caracterizado porque como dispositivo desmenuzador se emplean dispositivos en sí conocidos, que son adecuados para la preparación de emulsiones de líquidos no miscibles entre sí, y los líquidos o bien suspensiones tratados, se someten preferentemente 25 a un efecto de cavitación, y esto especialmente en homogenizadores de alta presión, donde el proceso de homogenización se desarrolla en válvulas de homogenización, donde la suspensión o bien líquido que está bajo alta presión se destensa repentinamente, es decir, que se somete a una presión exterior considerablemente 30 más baja, dispositivos homogenizadores usuales compuestos de

unidades estator y rotor, en las cuales las placas de estator presentan perforaciones, que pueden estar dispuestas en círculos de agujeros, a través de los cuales fluye el líquido o suspensión a tratar en dirección axial, encontrándose los agujeros profundizados en canales anulares dispuestos simétricamente a ambos lados de la placa estator, y pasando por los canales los pasadores cizalladores dispuestos anularmente en el disco rotor.

18.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 17, caracterizado porque las suspensiones después del tratamiento en el dispositivo desmenuzador y en la etapa de cristalización en caso dado a continuación por lavado con alcali en exceso, eliminación de como mínimo una parte de la lejía madre adherida y como mínimo sustitución parcial por agua, y/o por adición de un ácido se ajusta a un pH inferior a 12,5.

19.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 18, caracterizado porque el pH de la suspensión primeramente obtenida, aún fuertemente alcalina, se ajusta primeramente mediante lavado a un pH entre 11,5 y 13,5 y después se ajusta a un pH en la zona de 6 - 11,5, preferentemente entre 8 y 11 mediante adición de un ácido.

20.- Procedimiento según la reivindicación 18 y 19, caracterizado porque como ácido se emplea ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o un material generalmente contenido en forma de ácido en los agentes de lavado y de limpieza.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque para la neutralización se emplea un agente tensioactivo aniónico del tipo de los sulfatos o sulfonatos.

22.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque como ácido se emplea un ácido policarboxílico polímero, especialmente sintético, con un peso molecular prefe-

rentemente superior a 20.000, o un ácido di- o polifosfónico.

5 23.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 22, caracterizado porque las suspensiones se estabilizan mediante adición de un compuesto sin carácter ácido, y esto mediante adición de agentes tensioactivos aniónicos del tipo sulfato o sulfonato como sales solubles en agua, por un compuesto polihidroxi polímero, preferentemente sintético, especialmente alcohol polivinílico o, preferentemente, por adición de un agente tensioactivo no iónico, que tiene un punto de enturbiamiento, determinado según DIN 53917 en solución acuosa de butildiglicol, entre 40 y 85°C, preferentemente entre 55 y 85°C.

15 24.- Procedimiento para la obtención de suspensiones acuosas adecuadas para su elaboración a agentes de lavado y de limpieza, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 FEB. 1977

HENKEL & CIE. GmbH.

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER

GOMEZ ACEBO Y BUJEA

de p. Firmador L. Gomez Acebo y Bujea

