

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

6 NOV 1977

11 NUMERO	461.232
12 FECHA DE PRESENTACION	1-Agosto-1.977

19 AI

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

A1 461232.781201 C110 3/02

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/08659-4	2-8-76	Suecia
76/08660-2	2-8-76	Suecia
47 FECHA DE PUBLICACION	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	
59 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PRODUCTO DE ACIDO SULFICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
ELEKTROKEMISKA ABFARBLAGET (TY/GA/ab-2770990)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Fack, S-445 01 SURTE 1, Suecia		
72 INVENTOR (ES)		
Olof Sundén, Håkan Birger Ahlberg, Per-Arne Ivan Karlsson y Hans Johansson		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.593)		

IAR.

**POOR  
QUALITY**

1                   Esta invención se refiere a un grupo de compues-  
tos de ácido silícico para utilizar en el lavado de ropa  
y con la propiedad específica de depositar microcantida-  
des de ácido silícido sobre fibras textiles durante el la-  
5                   vado de la ropa, por cuyo procedimiento de deposición se  
evita la redeposición de suciedad desde el medio de lava-  
do a las fibras textiles. Por tanto, la invención es de  
importancia especial para el lavado de ropa y el trata-  
miento de los tejidos de poliéster y algodón, los cuales  
10                   exhiben usualmente un brillo decreciente con el lavado  
repetido debido a redeposición de suciedad desde el medio  
de lavado.

                  Así pues, un objeto básico de la presente in-  
vención es fabricar un componente detergente que evita  
15                   la redeposición de suciedad y el agrisado progresivo de  
las fibras poliéster y los tejidos de tales fibras.

                  Un objeto esencial adicional de la presente in-  
vención es proporcionar un componente detergente basado  
en ácido silícico que es utilizable a un pH inferior a  
20                   10,5 en grandes concentraciones y que se comporta como un  
mejorador y agente formador de complejos tal que el compo-  
nente de polifosfato puede reducirse en la composición de-  
tergente.

                  Es bien sabido que los silicatos alcalinos so-  
25                   lubles tales como el metasilicato de sodio y los vidrios  
solubles se utilizan como componentes en los detergentes  
para lavado. Algunos de sus inconvenientes son una alcali-  
nidad muy alta y el riesgo de una precipitación masiva e  
incontrolada de sílice sobre los tejidos si el pH disminu-  
30                   ye, lo cual les hace duros, quebradizos y grises debido a

1 la inclusión de precipitaciones y suciedad.

La presente invención se refiere a un nuevo grupo de complejos de ácido silícico que no forman ningún precipitado peligroso, ni siquiera si el pH desciende a 8, que es un pH muy bajo para las composiciones detergentes. Dentro del intervalo de pH comprendido entre 8 y 12 y preferiblemente entre 8 y 10,5, estos compuestos nuevos depositan una cantidad muy pequeña, una microcantidad, de ácido silícico o compuestos de ácido silícico sobre fibras tales como los poliésteres y el algodón. Esta microcantidad está lejos de ser peligrosa para los tejidos y no puede medirse como un contenido incrementado de cenizas, sino únicamente detectarse cualitativamente por emisión de rayos X iniciada por electrones en un microscopio electrónico. El grado de deposición es por consiguiente muy difícil de estimar, pero un contenido incrementado de cenizas puede analizarse hasta valores tan bajos como 0,01%, y dado que esta deposición es aún menor la misma puede estimarse en aproximadamente 0,001% ó sea 10 partes por millón del peso de la fibra.

Para la presente exposición, esta pequeña cantidad de deposición de ácido silícico se denominará "microdeposición", y los compuestos responsables de esta microdeposición "microdepositadores". Esta microdeposición es altamente ventajosa con respecto a la prevención de la redeposición de suciedad sobre los tejidos, debido a que induce una fuerte carga eléctrica negativa sobre las fibras aún cuando estén presentes iones positivos tales como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ .

30 Los compuestos de ácido silícico microdepositan

1 tes o "microdepositadores" son compuestos aductos (con  
enlaces de hidrógeno) de productos oligómeros y/o políme-  
ros de ácido silícico y óxido de etileno con una canti-  
dad crítica y limitada de álcali correspondiente a una  
5 relación molar  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} > 4$  ó preferiblemente de 6 a 100,  
en cuya fórmula  $\text{M}_2\text{O}$  es  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ó el "óxido" corres-  
pondiente de compuestos de amonio cuaternarios. Debe sub-  
rayarse que este pequeño contenido de álcali no es sufi-  
ciente para dar un silicato soluble en agua tal como el  
10 vidrio soluble. La relación comercial más alta en los pro-  
ductos existentes en el mercado es aproximadamente  $\text{SiO}_2:$   
 $\text{M}_2\text{O} = 3,5$ , y las relaciones superiores a este límite, en  
su mayoría, dan geles que son difíciles de manipular. Pa-  
ra solubilidades de relaciones superiores a 4 se requie-  
ren estructuras de sílice específicas.

15 Los productos de óxido de etileno utilizados pa-  
ra la producción de los compuestos aductos de ácido silí-  
cico (con enlaces de hidrógeno) pueden ser los polietilen-  
glicoles simples, y preferiblemente aquéllos que tienen  
20 10-100 unidades de óxido de etileno en la molécula. Desde  
el punto de vista económico, es ventajoso utilizar produc-  
tos de poli(óxido de etileno) que son de gran valor per-  
se en el lavado de ropa, por ejemplo los tensioactivos no  
iónicos obtenidos por la reacción de nonilfenoles, alco-  
25 holes grasos, aminas grasas (saturadas e insaturadas),  
etc., con óxido de etileno. Para este fin especial pueden  
utilizarse productos tensioactivos con hasta 30 unidades  
de óxido de etileno y se preferirán 10-20 unidades en la  
molécula, debido a las propiedades de solubilidad del  
30 aducto de ácido silícico.

1 La relación molar de  $\text{SiO}_2\text{:}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  no es muy crítica para la función del producto como "microdepositador" de ácido silícico, pero es importante para el uso eficiente del componente silícico. La relación  $\text{SiO}_2\text{:}-\text{CH}_2$   
5  $\text{CH}_2\text{O}-$  puede ser 1 y superior, pero preferiblemente estará comprendida entre 1,5 y 50. Para las relaciones más altas, algo de ácido silícico permanecerá como partículas sólidas o partículas en suspensión en el medio de lavado, pero no precipitará ni atacará el material textil en el caso  
10 de que el ácido silícico sea del tipo de gel específico, preferido en esta memoria y que se describe a continuación.

Es conocido que los aductos (complejos) con enlaces de hidrógeno entre el ácido silícico soluble (oligómeros) y los productos de poli(óxido de etileno) se producen en el campo ácido. Por esta razón, una solución de ácido silícico oligómero de carácter ácido da una precipitación de un complejo con enlaces de hidrógeno con los compuestos solubles de poli(óxido de etileno). El nuevo descubrimiento interesante es que estos complejos con enlaces de hidrógeno forman también complejos específicos en  
15 el campo alcalino, los cuales tienen propiedades de solubilidad notables a pesar de un bajo contenido de álcali, muy diferentes de las de los compuestos de sólo ácido silícico o sólo poli(óxido de etileno), especialmente en el campo  
20 de pH de 8 a 10,5. Por debajo de pH 8 aquéllos precipitan como un compuesto homogéneo, el cual puede redisolverse, si el pH se aumenta a 8. Por encima de pH 12, los compuestos se desintegran rápidamente para dar los silicatos solubles y los compuestos de poli(óxido de etileno) comunes.  
25 Entre pH 10,5 y 12, esta desintegración transcurre más

30

1 - lontanamente, por cuya razón el lavado de ropa puede reali-  
zarse hasta un pH de 11,0-11,5 con alguna microdeposición  
retenida de ácido silícico sobre el material textil.

5 / La etapa más importante en la producción de un  
compuesto depositador silícico es la preparación del com-  
ponente de ácido silícico propiamente dicho. Incluso si  
las materias primas para el componente de ácido silícico  
deseado son silicatos solubles tales como el vidrio solu-  
ble, es difícilmente posible sintetizar el depositador di-  
10 rectamente a partir de silicatos solubles, no siendo po-  
sible especialmente cuando se requiere en el mercado un  
detergente seco. El mejor camino es partir de un polímero  
de ácido silícico sólido pero activo. Pueden utilizarse  
algunas marcas comerciales de sílice precipitada así como  
15 sílice pirogénica (procedente de tetracloruro de silicio)  
pero el producto final conseguido es de calidad inferior  
comparado con el producto obtenido con un gel de sílice  
sólido que tenga una superficie BET de al menos 200 m<sup>2</sup>/g.  
Un tal gel de sílice sólido puede policondensarse y pre-  
20 cipitarse preferiblemente en presencia del componente de  
poli(óxido de etileno) a partir de una solución de ácido  
silícico oligómero a un pH inferior a 9 y preferiblemente  
inferior a 6 e incluso tan bajo como 2-4.

25 La superficie BET conseguida en el gel de síli-  
ce depende mucho del pH durante la etapa de precipitación  
(y de policondensación), como se indica en la tabla si-  
guiente:

	<u>pH</u>	<u>Superficie BET, m<sup>2</sup>/g</u>
1	9	200
	8	275
	6	350
5	4	425
	3	500
	2	700

El componente de ácido silícico sólido puede policondensarse y precipitarse en presencia del compuesto de poli(óxido de etileno), o bien éste puede añadirse más tarde, por ejemplo en conexión con el procedimiento de alcalinización.

Etapas adecuadas de producción son las siguientes:

15 1. El vidrio soluble se acidifica rápidamente vertiéndolo en ácido sulfúrico para formar ácido silícico oligómero soluble.

20 2. Cuando la mezcla ha alcanzado un pH de 2-3 se añade el componente de poli(óxido de etileno), lo cual causará la formación de una segunda fase líquida que se solidifica durante el procedimiento de policondensación para dar un gel compuesto que comprende poli(ácido silícico) y el compuesto de poli(óxido de etileno). La policondensación puede realizarse en conexión con secado por pulverización.

25 2b. El ácido silícico oligómero soluble puede policondensarse también por sí solo sin el componente de poli(óxido de etileno), pero entonces es más necesario aumentar el pH y la temperatura a fin de aumentar el grado de policondensación. El gel sólido tiene que desintegrarse para  
30 formar una suspensión espesa y luego debe añadirse el compo-

1 nente de poli(óxido de etileno).

2c. Al ácido silícico oligómero soluble se puede  
añadir también un sulfato de Al soluble u otra sal de Al  
con objeto de incorporar  $Al_2O_3$  en el producto depositador,  
5 lo que parece incrementar su eficiencia. La relación  
 $SiO_2:Al_2O_3$  debería ser superior a 2 y preferiblemente de-  
bería estar comprendida entre 4 y 40. También en este caso  
el componente de poli(óxido de etileno) puede añadirse an-  
tes o después de la solidificación.

10 3. El producto intermedio puede, si se desea, lavarse para dejarlo exento del sulfato de sodio formado, y debería secarse a un contenido de agua de aproximadamente 5-20%.

15 4. La etapa final, la alcalinización, puede llevarse a cabo por trituración del producto intermedio con hidróxido de sodio, metasilicato de sodio o vidrio soluble o cualquier otra sal fuertemente alcalina de ácidos débiles, por ejemplo perboratos y boratos a la relación de álcali especificada. Es importante que esté presente algo de humedad durante esta etapa de alcalinización. El proceso de  
20 alcalinización puede llevarse a cabo de preferencia simultáneamente con el mezclado final de la composición detergente utilizando la fuerte alcalinidad de otros ingredientes de la composición tales como perborato, borato y fosfato trisódico.  
25

El uso del componente de ácido silícico específico de acuerdo con 1 y 2 anteriores, ofrece la ventaja de que el componente de ácido silícico puede encontrarse en exceso con respecto a los otros compuestos, sin precipitación ni ataque del material textil. Cuando se utilizan otros  
30

1 tipos de sílice (precipitada o pirogénica), el exceso de sílice "sin reaccionar" atacará directamente a los tejidos e incrementará el contenido de cenizas. Con una superficie BET creciente y con la adición de sales de Al al ácido silícico oligómero, la capacidad de intercambio iónico del producto aumenta desde 90 a 120 mg CaO/g de producto, lo cual es importante cuando se utilizan aguas duras para el lavado de la ropa.

Ejemplo 1

10 Un polietilenglicol sólido, "Modopeg 4000" con alto peso molecular se disolvió en agua para dar una solución al 15%. Un vidrio soluble típico existente en el mercado, que contenía aproximadamente 360 g de SiO<sub>2</sub> por litro, se diluyó a dos veces su volumen y se desifcaron 200 ml de esta mezcla, con agitación intensa y en un chorro extremadamente fino, sobre 100 ml de ácido sulfúrico 4 normal.

15 Una vez que se hubo consumido la totalidad del vidrio soluble, se determinó el pH de la mezcla, que era 1,4. A esta mezcla, que por consiguiente contenía aproximadamente 36 g de SiO<sub>2</sub> en forma de ácido silícico oligómero de carácter ácido (en solución) se añadieron 100 ml de la solución de Modopeg arriba descrita, lo que corresponde por tanto a 15 g de polietilenglicol de alto peso molecular.

25 Inmediatamente después del mezclado, que se realizó a una temperatura comprendida entre 20 y 30°C, se enturbió la solución y se separó una fase líquida diferenciada que era más pesada que la fase acuosa. Después de agitar durante 3 horas, la fase líquida separada adquirió una estructura sólida semejante a un sólido cristalino. Este se sometió a molienda húmeda, y al cabo de 4 horas los cristales

30

1 Les se separaron por filtración, se lavaron y se secaron.  
Se comprobó el filtrado en el sentido de que el mismo exhi-  
biera más enturbiamiento por adición de más solución de  
Modopeg, lo que significaba que estaba presente un exceso  
5 de ácido silícico oligómero.

El depósito separado por filtración, secada a una  
temperatura de 80°C como máximo, pesaba 46 g, lo cual corres-  
ponde a una absorción de ácido silícico de 31 g (ligeramente  
más de 0,5 moles) por los 15 g de Modopeg de la carga (1/3  
de peso equivalente de óxido de etileno). Esto, como el aná-  
10 lisis de sílice y de carbono, demostró que cada grupo óxido  
de etileno había absorbido 1,56 moles de ácido silícico  
(SiO<sub>2</sub>). El polvo seco se molió en un mortero y se mezcló rá-  
pidamente con 17 ml de NaOH 10-normal (ligeramente más de  
1/6 de mol). Después de 30 segundos la mezcla adquirió una  
15 consistencia pastosa, pero se endureció a una sustancia cris-  
talina sólida en 3 minutos. Esta demostró tener una duración  
ilimitada en almacenamiento, y era soluble en un 95% en  
agua calentada a 60°C. Es posible obtener soluciones con has-  
ta 15% de contenido de materia seca. Estas tienen un pH de  
20 11, mientras que las soluciones al 1% presenta un pH de 9,6.

En la adición de ácido a una solución al 1%, se  
depositó etoxi-silicato a pH 7-8. La deposición resultó ser  
total a pH 3-5. El depósito se filtra fácilmente y se seca  
también con facilidad. Da una relación C/Si que sugiere  
25 que cada grupo etoxi fija 1,43 unidades SiO<sub>2</sub>. El producto  
obtenido se examinó como componente de detergentes, y se  
encontró que el producto prevenía el agrisado al mismo tiem-  
po que se depositaba ácido silícico.

#### Ejemplo 2

30

Se preparó de nuevo el mismo ácido silícico oli-

1 gómero que en el Ejemplo 1 y se dosificó sobre una solu-  
ción al 10% de alcohol octadecílico, que había reaccionado  
con 18 moles de óxido de etileno. En este caso se hizo uso  
de 200 ml de solución de tensioactivo al 10% (20 g) junto  
5 con 300 ml de ácido silícico oligómero, que contenía 120  
g de  $\text{SiO}_2$  por litro (36 g). El depósito que se obtuvo pri-  
meramente era más céreo y adquirió, al cabo de 2 horas, un  
carácter cristalino duro. Después de 4 horas, se separó por  
filtración y se lavó. Se comprobó que el filtrado contenía  
10 un exceso de ácido silícico oligómero. Después del secado,  
se obtuvieron 48 g del producto. Este peso, junto con el  
análisis de C y Si, demostró que cada grupo óxido de etile-  
no había reaccionado con 1,44 moles de ácido silícico.

El producto que contenía ligeramente menos de  $1/2$   
15 mol de  $\text{SiO}_2$ , se alcalinizó con 15 ml de NaOH 10-n. El pro-  
ducto así obtenido era soluble en un 96 a 97% en agua mo-  
deradamente caliente y fue posible obtener una solución  
del mismo al 12%. En la solución al 1%, el pH era 9,1. Por  
adición de ácido sulfúrico a una solución al 1%, el produc-  
20 to precipitó a pH 7,2. El depósito resultó ser finamente  
cristalino y podía filtrarse y lavarse fácilmente. El depó-  
sito secundario así obtenido tenía una relación C/Si corres-  
pondiente a 1,56  $\text{SiO}_2$  por mol de óxido de etileno.

El producto que se obtuvo directamente después  
25 de la alcalinización se utilizó como un componente de deter-  
gentes en una mezcla detergente de contenido bajo de fos-  
fatos. Esta mezcla se utilizó para lavar un tejido de po-  
liéster 10 veces. Los resultados fueron sorprendentes, dado  
que las fibras de poliéster no se agrisaron en comparación  
con el caso en que se lavaron en una solución de lavado que

1 contenía una composición detergente correspondiente pero  
sin el aducto etoxi-ácido silícico. Un análisis de explo-  
ración minuciosa con iniciación electrónica de la super-  
ficie de las fibras poliéster lavadas demostró claramente  
5 una deposición de sílice sobre las muestras que se lavaron  
cuando estaba presente el aducto etoxi-ácido silícico.

### Ejemplo 3

Se preparó un poli(ácido silícico). Como mate-  
rias de partida, se hizo uso de una solución de vidrio so-  
luble constituida por partes iguales de agua y vidrio so-  
luble con una relación  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 3,3. 400 partes en  
10 volumen de la solución de vidrio soluble se dosificaron  
en la forma de chorros finos sobre 160 partes en volumen  
de ácido sulfúrico 2,5 molar con agitación intensa. La so-  
lución así obtenida de ácido silícico oligómero se ajustó  
15 con NaOH a pH 2,5. Esta solución se mezcló después con  
50 partes en volumen de un tensioactivo exento de iones  
activos que estaba constituido por una solución de poli-  
glicoléter de nonilfenol al 10% (16 OE). Se introdujo lue-  
go aire por barrido en la solución que contenía el tensio-  
20 activo de ácido silícico oligómero por medio de un agita-  
dor doble de velocidad extremadamente alta y se elevó la  
temperatura a 60°C, experimentando el ácido silícico po-  
licondensación para dar un gel sólido. El gel sólido así  
25 obtenido se secó en un secador de tambor a 110°C hasta  
un contenido de humedad residual de aproximadamente 20%  
y se sometió luego a trituración fina en un molino de dis-  
cos provistos de pías hasta un tamaño de partícula compren-  
dido entre 1 y 1000 micras.

### Ejemplo 4

1                    Se aplica en este caso el mismo procedimiento que  
en el Ejemplo 3, excepto que la solución de ácido silícico  
oligómero, después de la adición del tensioactivo exento  
de iones activos, no se hizo que formase espuma por agita-  
5                    ción rápida sino que en lugar de ello se introdujo en un  
secador de pulverización (Niro Atomizar). En el tratamiento  
en el secador de pulverización, se atomizó la solución de  
ácido silícico oligómero y adquirió una forma muy volumino-  
sa. La temperatura del aire que entraba en el secador de  
pulverización era aproximadamente 320°C, y la temperatura  
10                   del aire de salida era aproximadamente 130°C. Debido a la  
alta temperatura reinante en el secador de pulverización, la  
solución de ácido silícico gelificó y se obtuvo un ácido si-  
lícico policondensado sólido en forma pulverulenta volumino-  
sa. El tamaño de partícula del poli(ácido silícico) así ob-  
15                   tenido estaba dentro del orden de magnitud comprendido entre  
1 y 1000 micras, y no fue necesaria trituration fina ulte-  
rior alguna.

                  Así pues, el uso de un secador de pulverización da  
lugar a un procedimiento simplificado en el que la realiza-  
20                   ción de la forma voluminosa, la policondensación, el secado  
y la trituration fina tienen lugar, por decirlo así, en la  
misma operación. El producto ácido conseguido puede utili-  
zarse directamente como aditivo a la composición detergente  
siempre que el álcali requerido se suministre junto con  
25                   otros ingredientes tales como fosfatos y perboratos fuerte-  
mente alcalinos.

#### Ejemplo 5

                  Con el fin de esclarecer los efectos de agrisado y  
los contenidos de cenizas en el uso de detergentes conven-  
30                   cionales en comparación con el caso en que se utilizan deter

1 gentes que contienen poli(ácido silícico) con una gran su-  
perficie BET mayor que 200 m<sup>2</sup>/g, se llevaron a cabo experi-  
mentos de lavado con la ayuda de un Terg-O-Tometer (una má-  
quina lavadora de la United States Testing Company Inc.). El  
5 agrisado de la ropa lavada se determinó por medida de la re-  
flexión (Elrepho) antes de los experimentos de lavado y des-  
pués de 10 lavados. El contenido de cenizas de la ropa lava-  
da después de los experimentos de lavado se determinó de  
acuerdo con SIS 872101.

10 Las condiciones durante los experimentos de lavado  
fueron las siguientes:

Temperatura: 60°C

Dureza del agua: 15°dH

Dosificación: 5 g/l

15 Tiempo: 35 minutos

Velocidad: 100 ciclos/minuto

Cantidad de suciedad: 0,4 g/l de polvo fino de filtros de a-  
re y 1 g/l de grasa de piel sintética

Número de lavados: 10

20 Tejidos de ensayo: 100% algodón, blanqueado (tejido de en-  
sayo WKF);

100% poliéster (Terylene<sup>®</sup>, de ICI);

Poliéster/algodón 65/35 ("Hot-box", te-  
jido comercial).

Enjuagado: con agua corriente fría.

25 Detergente: Como la base del detergente se hizo uso  
del Detergente de Ensayos A de acuerdo  
con la Norma Sueca SIS 18 2410, con  
los componentes siguientes:

Detergente A: Dodecibenceno-sulfonato 100% 5%

30 Alcohol de grasa de sebo, 50% 0,5%

1	Jabón, tipo de sebo, 100%	4%
	Trifosfato pentasódico ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )	30%
	Vidrio soluble ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	5%
5	Sosa calcinada ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	5%
	Na-CMC, 100%	1%
	Silicato de magnesio ( $\text{MgSiO}_3$ )	1%
	EDTA- $\text{Na}_4$ , 100%	0,2%
	Sulfato de sodio calcinado, 100%	1,7%
10	Fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	10%
	Perborato de sodio ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	25%
	Agua y sales de dodecilsulfonato, jabón, vidrio soluble, Na-CMC y EDTA- $\text{Na}_4$ ; hasta	100%

15 Detergente B: Como para el detergente A, en el que 5% de fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) se reemplazó por el producto de acuerdo con la presente invención fabricado en el Ejemplo 3.

20 Los resultados se presentan en la Tabla 1.

TABLA I

Detergente	100% Poliéster		Poliéster/algodón 65/35		100% algodón	
	Agrisado, unida- des de agrisador	Contenido cenizas %	Agrisado, uni- dades de agri- sador	Contenido cenizas %	Agrisado, unida- des de agrisador	Contenido cenizas %
A	41	1,43	13	0,80	14	0,24
B	26	0,78	10	0,61	16	0,26

1                   Es evidente, según la Tabla I, que el detergente B  
 que estaba basado en el poli(ácido silícico) de acuerdo con  
 la invención, dió como resultado una reducción marcada del  
 agrisado y del contenido de cenizas en el lavado del mate-  
 5                   rial poliéster. Asimismo, en el lavado del material mixto  
 de poliéster/algodón se consiguieron un agrisado y un con-  
 tenido de cenizas reducidos, en tanto que los resultados en  
 el lavado de material de algodón fueron comparables a los  
 obtenidos por medio de un detergente convencional.

10                   Ejemplo 6

                  Un polvo de lavado comercial conocido como VIA,  
 parte No. 01311, fue sometido a ensayo en relación con un  
 polvo de lavado que contenía el compuesto ácido de acuer-  
 do con el ejemplo 4 y con la composición siguiente:

15                   El producto de ácido silícico

del ejemplo 4	5%
Sosa	5%
Sulfato de sodio	32%
Tensioactivo no iónico	8%
20                   Jabón de sebo	4%
Silicato de magnesio	0,5 %
Perborato sódico	20%
CMC	0,5 %
Tripolifosfato sódico	<u>25%</u>
25	100 %

El proceso de ensayo fue como sigue:

Temperatura:	60°C
Dureza del agua:	15°dH
Programa:	prendas de color normales
30                   Dosificación:	90 g por lavado (15 l de agua)

1 Carga de suciedad: una pieza de tela con 2,5 ml de aceite de motor usado  
una pieza de tela con 2,5 ml de café  
una pieza de tela con 2,5 ml de té

5 una pieza de tela con 1 g de mostaza, 1 g de salsa de tomate, 0,82 g de grasa de piel sintética y 0,18 g de polvo de filtro de aire

Carga en peso: 2 kg de toallas

10 Tejido de ensayo: 100% de poliéster, gabardina con 65/35% de poliéster/algodón de EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt)

Resultados después de 10 ciclos de lavado

15

TABLA 2

Productos	Poliéster 100% Agrisado <sup>1)</sup>	Contenido de ceniza	Poliéster/Algodón 65/35 Agrisado <sup>1)</sup>	Contenido de ceniza <sup>2)</sup>
20 Polvo de lavado comercial	44	1,51%	10	0,55%
Polvo de lavado con productos de acuerdo con ejemplo	4	0,62%	6	0,45%

25

1) El agrisado se especifica en unidades de grisura por encima del valor inicial y se determina por medio de medición de reflexión (Elrepho).

30

2) Según la norma sueca SIS 872101.

1 Ejemplo 7

Con el fin de establecer el efecto de lavado con respecto al agrisado y al contenido de cenizas en el lavado de tejidos sucios utilizando detergente convencional y detergente que contenía poli(ácido silícico) de acuerdo con la presente invención, se realizaron experimentos de lavado en una máquina lavadora doméstica normal. El agrisado y el contenido de cenizas se determinaron de la manera descrita en el Ejemplo 5. Las condiciones de los experimentos fueron como sigue:

10 Temperatura: 60°C

Dureza del agua: 15°dH

Dosificación: 100 g/lavado = 15 litros de agua

Enjuagado: 4 veces con 20 litros de agua cada vez

15 Cantidad de suciedad:

2 piezas de tela de 20 x 40 cm se mancharon en la máquina lavadora a 90°C con 3 g de Flammarus (negro de humo) y 0,6 g de óxido de hierro negro.

20 1 pieza de tela se ensució con 2,5 ml de aceite de motor usado

1 pieza de tela se ensució con 2,5 ml de café

25 1 pieza de tela se ensució con 2,5 ml de té

1 pieza de tela se ensució con 1 g de mostaza, 1 g de salsa de tomate y 1 g de grasa de piel sintética y polvo fino de filtros de aire en la relación 9:2.

30 Número de lavados: 10

- 1 Tejidos de ensayo: 100% algodón, blanqueado (Tejido de  
Ensayo Internacional);  
100% poliéster (Terylene<sup>®</sup>, de ICI);  
5 Poliéster/Algodón 65/35 ("Hot-box", te-  
jido comercial).
- Detergente: Como la base del detergente, se utilizó el Detergente de Ensayo A de acuerdo con la Norma Sueca SIS 182410 como se ha descrito en el Ejemplo 4.
- 10 Detergente A: Detergente de ensayo A.
- Detergente B: Como para el detergente A, en el que  
5% del fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )  
se reemplazó por el producto de acuerdo con la presente invención.
- 15 Los resultados se presentan en la Tabla 3.
- 20
- 25
- 30

TABLA 3

Detergente	100% Poliéster		Poliéster/Algodón 65/35		100% Algodón	
	Agrisado, uni- dades de agri- sador	Contenido de cen- zas, %	Agrisado, uni- dades de agri- sador	Contenido de cen- zas, %	Agrisado, uni- dades de agri- sador	Contenido de cen- zas, %
A	22	1,09	5,4	0,78	2,7	0,42
E	5	0,69	5,1	0,80	2,9	0,48

1                   Es evidente, según la Tabla 3, que el detergente  
que contenía poli(ácido silícico) de acuerdo con la pre-  
sente invención dió lugar a una reducción acusada en el  
agrisado y el contenido de cenizas en comparación con el  
5                   detergente convencional en el lavado de material poliéster,  
mientras que el resultado en el lavado de material mixto  
de poliéster/algodón y de algodón puro el resultado fue com-  
parable al obtenido con el detergente de ensayo convencio-  
nal.

10                   Como se mencionó a modo de introducción, el po-  
li(ácido silícico) de acuerdo con la presente invención no  
sólo puede ser utilizado como un componente de detergentes  
sino también como agentes de absorción y vehículos para  
diferentes propósitos. Así, el poli(ácido silícico) de  
15                   acuerdo con la presente invención exhibe una capacidad con-  
siderable como agente de secado y como agente absorbente/  
cambiador de ion. Es particularmente interesante que este  
ácido tiene una capacidad de absorción anormalmente elevada  
para ciertas sustancias.

20                   Finalmente, debe insistirse en que los depositado-  
res de ácido silícico de acuerdo con esta invención pueden  
comprender ingredientes físicamente solubles e ingredientes  
coloidalmente solubles, siendo ambos tipos eficientes desde  
el punto de vista de la microdeposición de ácido silícico.  
25                   La presencia de sales tales como sulfato de sodio reduce la  
solubilidad, pero no el poder de microdeposición, lo que  
puede ser ventajoso.

30                   Ensayos extensos han demostrado que los tejidos  
de poliéster y algodón que se han lavado con estos compues-  
tos depositadores en la formulación detergente han exhibido

1 muy escasa pérdida de brillo durante 20 ciclos de lavado,  
en tanto que el lavado sin estos depositadores exhibe la  
muy bien conocida pérdida de brillo ya al cabo de pocos  
lavados. En todos los casos, cuando se ha conservado el  
5 brillo, la presencia de Si puede detectarse sobre las fi-  
bras por análisis de rayos X iniciado por electrones.

10

15

20

13068

JL/

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

25

20

25

30

090678

1ª.- Procedimiento para la preparación de un producto de ácido silícico para ser utilizado con fines de lavado de ropas, con la propiedad de depositar microcantidades de ácido silícico sobre fibras de celulosa y fibras de poliéster de los tejidos de la ropa lavada e impedir así la redposición de suciedad procedente del medio de lavado sobre los materiales textiles, procedimiento que comprende las etapas siguientes, realizadas en medio húmedo entre 0 y 100°C (en presencia de agua): a) preparar un compuesto de ácido silícico sólido (gel) con una superficie BET mayor que 200 m<sup>2</sup>/g por policondensación y/o precipitación de un ácido silícico (oligómero) soluble o silicato alcalino, realizando para ello la policondensación/precipitación a un pH inferior a 9, preferiblemente inferior a 6; b) hacer reaccionar el compuesto de ácido silícico sólido resultante con un producto de poli(óxido de etileno), después de su solidificación o durante el proceso de policondensación/precipitación de acuerdo con a); y c) hacer reaccionar el compuesto de aducto resultante entre el ácido silícico y el producto de poli(óxido de etileno) con álcali, M<sub>2</sub>O, en una cantidad correspondiente a una relación molar SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O = 4 ó ma-

1        yor, preferiblemente comprendida entre 6 y 100, seleccionándose M de entre el grupo constituido por Na, K, Li y un radical amonio cuaternario.

5        2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, que comprende el siguiente número reducido de etapas: a) preparar un compuesto de ácido silícico sólido de acuerdo con la etapa a) de la reivindicación 1ª; y b) simultáneamente, hacer reaccionar el compuesto de ácido silícico tal como se obtiene en a) con un producto de poli(óxido de etileno) y álcali,  $M_2O$ , encontrándose el último en una proporción molar  $SiO_2/H_2O$  mayor que 4, preferiblemente comprendida entre 6 y 100.

10        3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que se utilizan para la etapa de alcalinización silicatos alcalinos solubles tales como metasilicato o vidrio soluble u otras sales alcalinas de ácidos más débiles que el ácido silícico tales como el ácido bórico.

15        4ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el producto de ácido silícico se prepara por policondensación/precipitación de un ácido silícico soluble (oligómero) de carácter ácido en presencia de una sal de aluminio soluble a un pH inferior a 3, aumentando el pH hasta dejarlo comprendido entre 4 y 9 y opcionalmente aumentando también la temperatura a 60-100°C.

20        5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, que comprende preparar, en la etapa a), un ácido silícico dispersado o coloidal estabilizado con álcali por eliminación de todo el álcali de una solución de silicato alcalino por intercambio iónico y adición de una cantidad pequeña de

1 álcali estabilizador, o por separación/neutralización de  
parte del álcali de una solución de silicato alcalino por  
adición de un ácido, preferiblemente en presencia de un com-  
puesto de poli(óxido de etileno), en tal proporción que el  
5 álcali estabilizador (activo con respecto al ácido silícico)  
corresponde a una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 4 \text{ ó mayor}$ ,  
preferiblemente comprendida entre 5 y 100.

6ª.- Procedimiento para la preparación de un pro-  
ducto de ácido silícico.

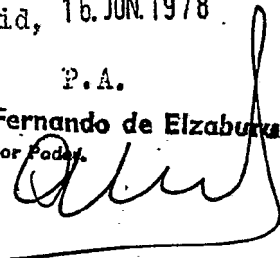
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 JUN. 1978

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poderes.



15

20

25

30

090678  
VAL