

20 NOV. 1978 (19) ES

(11) NUMERO	463861 (10)
(21) FECHA DE PRESENTACION	

A2



ESPAÑA

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

1º CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 50 278.3	(32) FECHA 2 de noviembre de 1.976	(33) PAIS Alemania.
---	---------------------------------------	------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B08B3/04; C11D3/12; B01D15/04	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
--------------------------	---	------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº441.480, concedida el 7 de diciembre de 1.976, por "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA EL LAVADO Y LIMPIEZA A MAQUINA DE MATERIALES SOLIDOS.

(71) SOLICITANTE (S) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.
--

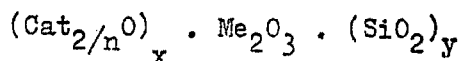
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Düsseldorf, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES) Heinz Smolka.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.

El objeto de la patente principal nº 441.480 es un procedimiento para el lavado y limpieza a máquina de materiales sólidos empleando soluciones de lavado y de limpieza pobres o libres de fosfato en presencia de intercambiadores de cationes insolubles en agua, que son capaces de ligar los formadores de dureza del agua y de las impurezas, caracterizado porque el intercambiador de cationes tiene una capacidad ligadora de calcio de, como mínimo, 50 mg de CaO/g y se compone de un compuesto que, en caso dado, contiene agua ligada, de fórmula



donde cat significa un catión intercambiable por calcio de la valencia n, x es un número de 0,7 hasta 1,5, Me significa boro o aluminio e Y significa un número entre 0,8 y 6, y porque el líquido de lavado se conduce en forma continua o intermitentemente a través de un dispositivo de adsorción, que es adecuado para separar el intercambiador de cationes del líquido de lavado.

El proceso de lavado y de limpieza se puede realizar según la patente principal, por ejemplo, agregando primeramente el silicato de aluminio, simultáneamente con el agente de lavado y limpieza, o bien en mezcla con éste, al líquido de lavado y poniendo esta lejía del lavado, que contiene silicato de aluminio, directamente en contacto con el sustrato. El silicato de aluminio se recoge entonces durante el proceso de lavado, a más tardar, sin embargo, antes de comenzar el enjuague ulterior en el dispositivo de adsorción. Otra posibilidad señalada en la patente principal consiste en que el silicato de aluminio se recoge en la instalación de

adsorción ya antes de agregar el material a lavar o bien a limpiar excluyéndose así un contacto directo del material a limpiar con los intercambiadores de iones solubles. Con esta forma de trabajo se presenta un desendurecimiento previo del líquido de lavado que contiene el agente de limpieza ya antes de que se ponga en contacto con el material a limpiar.

5

Se ha descubierto ahora que se puede incrementar más aún el resultado de lavado si se produce en la forma descrita a continuación. El objeto de la presente mejora es un procedimiento según la patente principal 441.480 que se caracteriza porque el líquido de lavado, antes de la adición de los demás compuestos de efecto lavador o limpiador, se desendurece, con ayuda del silicato de aluminio introducido, a un grado de dureza no superior a 7° dH (70 mg de CaO/litro), preferentemente a menos de 5° dH (50 mg de CaO/litro).

10

15

Bajo "demás compuestos de efecto lavador y limpiador" se entienden los agentes complejadores y precipitadores, agentes tensioactivos, sustancias de armazón, agentes de blanqueadores, así como activadores o bien estabilizadores para tales agentes de blanqueo, inhibidores del engrisamiento, enzimas, así como ulteriores aditivos generalmente contenidos en los agentes de lavado y de limpieza, tal y como se menciona en la patente principal o bien en la solicitud de patente alemana P 24 12 837. El terreno de aplicación del procedimiento de la presente mejora se extiende asimismo a los objetos mencionados en la patente principal, especialmente, sin embargo, para el lavado de textiles.

20

25

El desendurecimiento del líquido de lavado previo a la adición del agente de lavado y de limpieza se puede efectuar, como descrito en la patente principal, agregando

30

5 el silicato de aluminio al agua fresca que entra en la máquina lavadora, por ejemplo, introduciendo el silicato de aluminio en el dispositivo de enjuague de una máquina de lavado y enjuague de vajillas y recogiéndole por repetido bombeo del líquido en circuito en el dispositivo de adsorción o bien en el filtro. También se puede conducir el líquido de lavado en circuito a través de un intercambiador de silicato de aluminio ya dispuesto en el dispositivo de absorción, pudiéndose presentar este intercambiador, como mencionado en la patente principal, como polvo, granulado o también en forma de una placa o cartucho de filtración. Según la cantidad y constitución del intercambiador de silicato de aluminio o bien el grado de dureza del agua se necesita por lo general rebompear una a cinco veces para lograr el grado de dureza inicial deseado en el líquido de lavado. También se puede proceder conduciendo el agua fresca directamente desde la tubería de la red al intercambiador de silicato de aluminio con lo que ya se desendurece total o parcialmente durante su entrada.

20 Durante el desendurecimiento previo se puede encontrar el sustrato, por ejemplo, el material textil o la vajilla a limpiar ya en el dispositivo de lavado y limpieza. Como ventaja se logra que los formadores de durezas adheridos superficialmente, fácilmente retirables por enjuague, se retiran simultáneamente y se ligan al intercambiador de iones.

25 Pero también se puede introducir el sustrato una vez terminado el endurecimiento previo del agua fresca al dispositivo de lavado con lo que se obtienen ventajas en el trabajo. Finalmente también está dada la posibilidad de dotar la máquina de lavado y de limpieza de un depósito de almacenamiento en el que se almacena la cantidad de agua fresca necesaria

30

para un proceso de limpieza, después de su desendurecimiento, por lo que en caso necesario está inmediatamente disponible. Como "agua fresca" puede servir en este caso la última agua de enjuague que se obtiene de un proceso de lavado previo, con lo que se logra un ahorro de agua adicional.

5.

Terminado el desendurecimiento previo del agua a un grado de dureza no superior a 7°dH, preferentemente inferior a 5° dH y en especial inferior a 3° dH se agregan los restantes componentes de los agentes de lavado y de limpieza, o bien sus mezclas, y se realiza el proceso, tal y como está descrito en la patente principal. Preferentemente se procede aquí no poniendo en contacto el silicato de aluminio acumulado en el dispositivo de adsorción directamente en contacto con el material a limpiar.

10.

15.

El dispositivo adecuado para la realización del procedimiento se compone, como indicado en la patente principal, como mínimo de los siguientes elementos:

20.

- a) un grupo de lavado, de limpieza o de enjuague tradicional o de construcción modificada,
- b) una tubería anular dotada de una bomba de impulsión (sistema de circuito cerrado) y
- c) de un dispositivo de adsorción, (filtro) dispuesto en la tubería anular para el intercambiador de iones compuesto de silicato de aluminio.

25.

Para la realización del procedimiento de la presente invención se han acreditado además las siguientes disposiciones:

30.

- d) una alimentación para la entrada de agua fresca, que está conectada con el dispositivo de adsorción y
- e) un dispositivo de alimentación o bien dosificación para el

agente de lavado y de limpieza dispuesto en la tubería anular.

5. La figura I muestra un esquema de flujos. La disposición se compone del grupo de lavado y de limpieza (1), una entrada para el agua fresca (2), y una salida (3), la tubería anular (4), la bomba de impulsión (5) y el recipiente de adsorción o bien filtro (6) así como un dispositivo de alimentación para el agente de lavado y de limpieza dispuesto en la tubería anular (7). La figura II representa una forma de ejecución en la que a través de una válvula (8) adicional y
10. una tubería ramificadora (9) la cantidad principal del líquido de limpieza en circulación se retorna de nuevo al grupo limpiador y solo una corriente parcial se conduce a través del filtro. Esta disposición está prevista para aquellos grupos limpiadores donde el trabajo mecánico del material a limpiar se efectúa por la lejía de limpieza en circulación mediante
15. toberas de inyección dispuestas en forma fija o móvil, tal y como es el caso, por ejemplo, en las máquinas de lavado de vajillas y dispositivos de lavado con los textiles dispuestos suspendidos. Un filtro dispuesto en la corriente principal
20. opondría, en estos casos, una resistencia demasiado alta a la corriente de la lejía de limpieza. La válvula (9) se puede accionar también intermitentemente. En las instalaciones de lavado o de enjuague de trabajo continuo se pueden disponer también dos o más dispositivos de adsorción, dotados de dispositivo de cierre y de vaciado a accionar opcionalmente. Se pueden
25. entonces, en cada caso, recambiar los filtros con intercambiador agotado sin que se haya de interrumpir el proceso de limpieza.

30. La figura III muestra una disposición que se ha dotado de un depósito de almacenamiento (10), de una tu-

beria de retorno (11) dotada de una válvula y una tubería de retorno (12) asimismo dotada de una válvula. Una parte del agua de enjuague por ejemplo del último proceso de enjuague, se puede bombear a través de la tubería (11) hacia el depósito (10) y tomar de éste en caso necesario y alimentar a través de la tubería de retorno (12) a la tubería anular (4) y el dispositivo de adsorción (6) en el grupo de lavado (1).

La invención no está limitada a las disposiciones representadas. Estas se pueden complementar y modificar en forma arbitraria.

EJEMPLOS 1 - 3

Se empleó un silicato de aluminio obtenido en forma similar a las instrucciones dadas bajo A 1 en la patente principal y que tenía un tamaño de partículas de 20 hasta 70 μ con un máximo en 30 - 50 μ . Los ensayos de lavado se efectuaron en una máquina de lavado de tambor, con tambor de lavado dispuesto horizontalmente conforme a la disposición según la figura I de la presente solicitud, empleando un filtro según la figura 4 de la patente principal (veáanse ejemplos 1 - 3 de la patente principal). Este silicato de aluminio se introdujo junto con un 10% en peso de tierra de diatomeas, que servía como agente auxiliar de filtración, en el filtro. A continuación se alimentó la máquina de lavar con 3 kilos de ropa de relleno limpia así como, en cada caso, dos muestras textiles (20 x 20 cm) de algodón (B), algodón aprestado (a.B.) y un tejido mixto de 50% de poliéster y 50% de algodón aprestado (P. a.B.) habiéndose ensuciado las muestras textiles artificialmente con grasa de piel, caolina, negro de óxido de hierro y hollín.

El agua de la red alimentada (cantidad 20 l, grado de dureza 16^o dH se condujo directamente después de su ali-

- mentación a través del filtro y cargado con silicato de aluminio y se mantuvo a continuación aún durante 10 minutos en circulación. Después de esto ascendió el grado de dureza a menos de 4°dH. A continuación se agregó el agente de lavado y se calentó la lejía de lavado a 90°C. Durante el lavado de 40 min. de duración se condujo la lejía de lavado en circuito y el bombeo se interrumpió cada dos minutos durante algunos segundos para aflojar el contenido del filtro que se forma por la retención y evitar así un atasco del filtro.
- 5.
10. Se emplearon los siguientes componentes del agente de lavado y aditivo en g/l
- 0,5 Na-n-dodecilsulfonato
 - 0,17 Sebo-alcohol, etoxilado (14 moles de óxido etilénico)
 - 0,27 Na-jabón (jabón de sebo: jabón de behenato 1:1)
- 15.
- 0,015 Na-etilendiaminotetraacetato (EDTA)
 - 0,25 Na-silicato ($\text{Na}_2 : \text{SiO}_2 : 1 : 3,3$)
 - 0,11 Na-carboximetilcelulosa (Na-CMC)
 - 2,0 Tetrahidrato de perborato sódico
 - 0,15 Silicato de magnesio
- 20.
- 0,2 Sulfato sódico
- empleándose los siguientes aditivos:
- a) 3,5 Na-tripolifosfato
 - b) - ningún aditivo ulterior
 - c) 0,4 Na-tripolifosfato (TPP)
- 25.
- d) 0,4 TPP
 - 0,4 Na-citrato
 - e) 5,0 Silicato de aluminio
 - f) 5,0 silicato de aluminio
 - 0,4 TPP
- 30.
- g) 5,0 silicato de aluminio

0,4 TPP

0,4 Na-citrato

5. Después de extraer con la bomba la lejía de lavado se enjuagó cuatro veces con agua de lared y a continuación se centrifugó en seco. Los porcentajes de la remisión de las muestras textiles, determinadas fotométricamente, se han resumido en la tabla I a continuación. La abreviación P significa fosfato.

TABLA 1

10.	Receta	Caracterización	% de remisión		
			B	a.B	P.a.B.
	a	Comparación, rica en P	79	70	67
	b	Comparación, libre de P	57	57	52
	c	Comparación, pobre en P	55	57	52
15.	d	Comparación, pobre en O	57	58	54
	e	Ejemplo 1, libre de P	79	71	64
	f	Ejemplo 2, pobre en P	80	73	67
	g	Ejemplo 3, pobre en P	80	73	71

EJEMPLOS 4 - 6

20. Se repitieron los ensayos según los ejemplos 1 - 3 empleando un filtro de lecho arremolinado según la figura 5 de la patente principal introduciéndose asimismo el silicato de aluminio antes de comenzar el ensayo en este filtro. Después de desendurecer previamente ascendió la dureza residual

25. del agua a menos de 3^odH. El bombeado de la lejía de lavado se efectuó en forma continua durante todo el proceso de lavado. La cantidad de paso ascendió a 12 litros por minuto, el tiempo de lavado a 40 minutos. Se mantuvieron las demás condiciones de ensayo. Los resultados figuran en la tabla 2.

30.

TABLA 2

Ejemplo	Receta	Sustancia de armazón	% de remisión		
			B	a.B	P.a.B.
5.	- a	sin Al-Sil., rico en P	79	80	67
	- b	sin Al-Sil., libre en P	57	58	54
	- c	sin Al-Sil., pobre en P	55	58	54
	- d	sin Al-Sil., pobre en P	57	58	56
10.	4 b	con Al-Sil., libre en P	80	73	71
	5 c	con Al-Sil., pobre en P	82	74	73
	6 d	con Al-Sil., pobre en P	82	74	73

EJEMPLOS 7 - 9

15. En las recetas del agente de lavado según los ejemplos 1 a 6 se sustituyó el Na-n-dodecilbencenosulfonato por la misma cantidad de oxoalcohol etoxilado (C₁₄-C₁₇ con 12 moles de óxido etilénico) y el sebo-alcohol con 14 moles de óxido etilénico por uno con 5 moles de óxido etilénico. Estas recetas de agentes de lavado conteniendo exclusivamente agentes tensioactivos no iónicos (denominados b', c' y d') son especialmente adecuados para agentes de lavado pobres en fosfato, así como para textiles de fácil cuidado de algodón aprestado, así como tejidos mixtos. Las demás condiciones de ensayo eran las mismas como en los ejemplos 4 - 6. Los resultados de los ensayos de lavado se mencionan en la tabla 3.

20.

25.

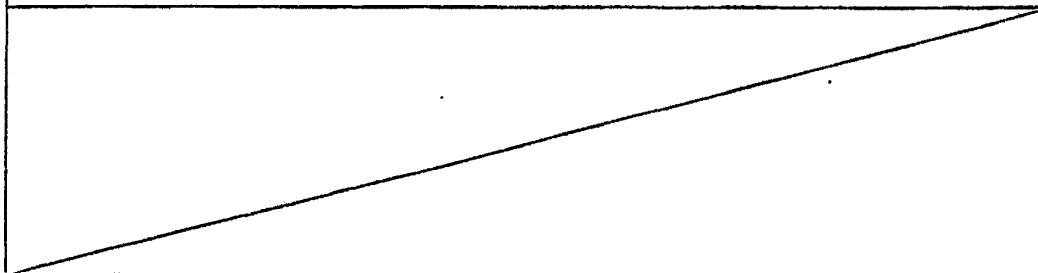


TABLA 3

Ejemplo	Receta	Sustancia de armazón	% de remisión			
			B	a.B.	P.a.B	
5.	-	b'	sin Al-Sil., libre de P	79	68	60
	-	c'	sin Al-Sil., pobre en P	80	71	74
	-	d'	sin Al-Sil., pobre en P	80	72	75
10.	7	b'	con Al-Sil., libre de P	82	78	78
	8	c'	con Al-Sil., pobre en P	83	79	78
	9	d'	son Al-Sil., pobre en P	83	78	79

EJEMPLOS 11 y 12

15. Empleado una máquina de lavado de artesa con filtro de lecho fluidificado según la figura 5 y 7 de la patente principal se repitieron los ensayos 4 y 7 empleando la receta de agentes de lavado libre de fosfato b' y del silicato de aluminio. Antes de comenzar el lavado se desendureció el agua fresca por bombeado y durante 10 minutos a un grado de dureza de 4,5° dH. Durante el proceso de lavado (40 minutos a 90°C) se bombeo la lejía cada vez durante dos minutos a través del filtro y después se interrumpió el bombeado en cada caso durante 15 segundos. La cantidad de paso ascendió a 8 litros por minuto. Las demás condiciones de ensayo se mantuvieron invariables. Después de evacuar la lejía se enjuagó tres veces con agua de la red.

25. Los resultados figuran en la tabla 5.

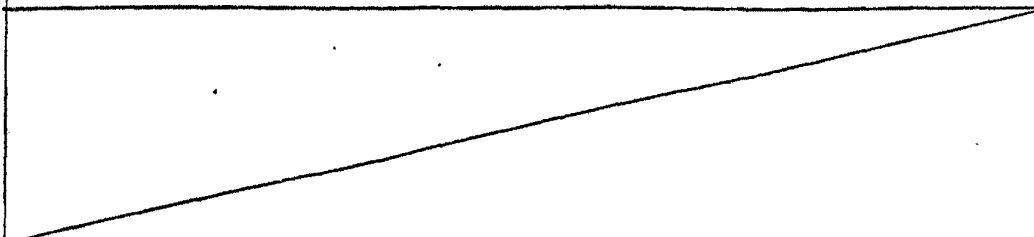
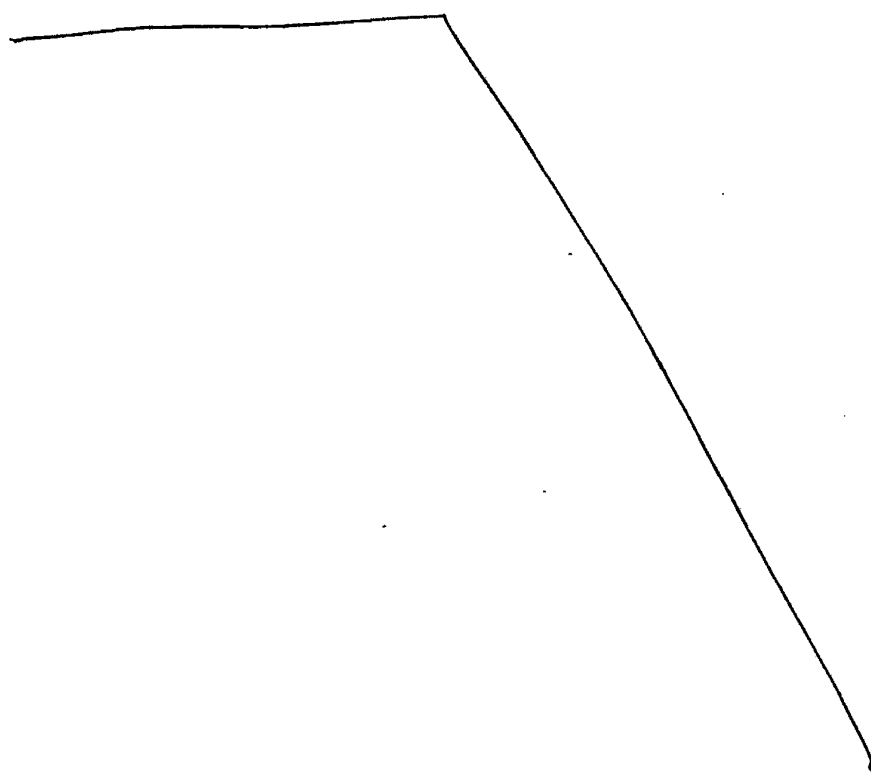


TABLA 5

Receta (libre de P)	% de remisión		
	B	a.B	P.a.B.
5. b aniónico, sin silicato de Al	57	58	54
b aniónico, con silicato de Al	81	76	75
b'no aniónico, sin Al-Sil	79	72	73
b'no aniónico, con Al-Sil	83	82	79

10. Una comparación de los resultados con los ejemplos correspondientes de la patente principal muestra en todos los casos una ulterior mejora del resultado del lavado.

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 441.480, concedida el 7 de diciembre de 1.976 por: "Procedimiento y dispositivo para el lavado y limpieza a máquina de materiales sólidos", empleando soluciones de lavado y de limpieza pobres o libres de fosfato en presencia de intercambiadores de cationes insolubles en agua, que son capaces de ligar los formadores de dureza del agua y de las impurificaciones, donde el intercambiador de cationes tiene una capacidad ligadora de calcio de como mínimo 50 mg de CaO/g, y de un compuesto que contiene en caso dado agua ligada de fórmula:



donde Cat representa un catión intercambiable por calcio, de la valencia n, x significa un número de 0,7 hasta 1,5 e y significa un número de 0,8 hasta 6 y el líquido de lavado se conduce en forma continúa o intermitentemente a través de un dispositivo de absorción que es adecuada para separar el intercambiador de cationes del líquido de lavado, caracterizadas porque el líquido de lavado, antes de agregar los demás compuestos de efecto lavador y limpiador, con ayuda de un silicato de aluminio introducido se desendurece a un grado de dureza no superior a 7°dh (70 mg de CaO/litro), preferentemente a menos de 5°dh (50 mg de CaO/litro).

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el líquido de lavado a alimentar se conduce a través del dispositivo de absorción cargado con el silicato de aluminio.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2,

caracterizadas porque el líquido de lavado, antes de la introducción de los demás compuestos de efecto lavador o limpiador se conduce en circuito a través del dispositivo de absorción cargado de silicato de aluminio.

5. 4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el líquido de lavado, antes de agregar los demás compuestos de efecto lavador y limpiador se desendurece a un grado de dureza inferior a 3^odH (30 mg de CaO/litro).

10. 5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el desendurecimiento del líquido de lavado se efectúa en presencia del material a limpiar.

15. 6.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque después de desendurecer se introducen los demás compuestos de efecto lavador y limpiador en la zona de la tubería anular en el líquido de lavado conducido en circuito.

20. 7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 441.480, concedida el 7 de diciembre de 1.976 por: "Procedimiento y dispositivo para el lavado y limpieza a máquina de materiales sólidos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos,

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

25.

Madrid, 1 NOV. 1977

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

Bo. p. Remador J. Suarez Diaz

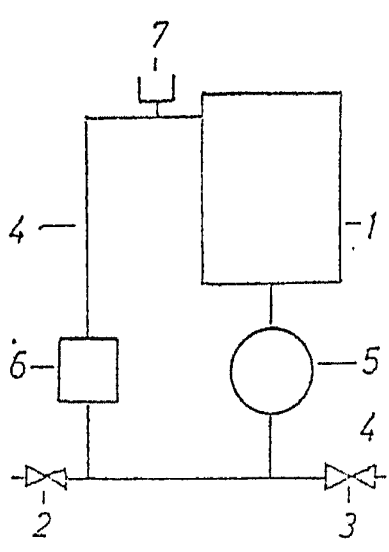


FIG. 1

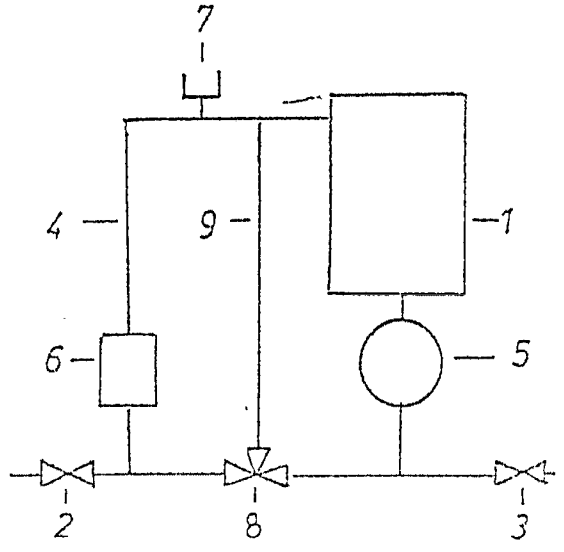


FIG. 2

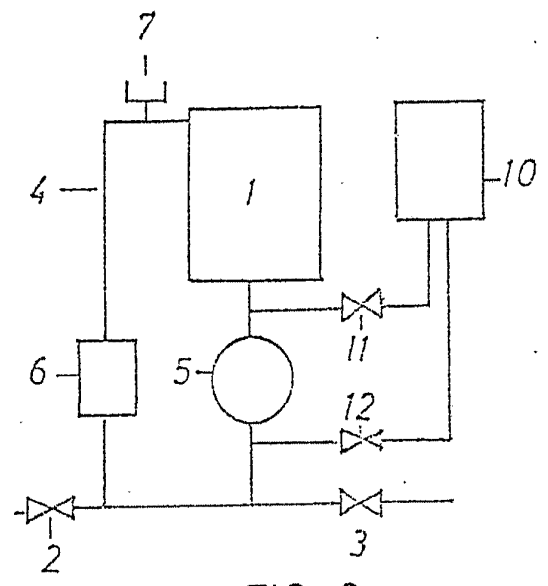


FIG. 3

1970