



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	469.790	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	16 FEB 1978 12-5-1978	

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
A 3444/77	13 de mayo de 1.977	AUSTRIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06P	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATADO FINAL DE MATERIALES TEXTILES TENIDOS Y ESTAMPADOS POR SAPONIFICACION.		
71 SOLICITANTE (S)		
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Düsseldorf, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Heinz Grunert., Fritz Hahn., Dr. Ulrich Rall., Dr. Klaus Schumann., Dr. Milan Johann Schwuger., Dr. Heinz Gerd Smolka.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Para mejorar las solidez de los teñidos o estampaciones sobre material textil es usual realizar a continuación del proceso de teñido, o bien de estampación, un tratamiento ulterior, así llamado enjabonado. Para este proceso de enjabonado se emplean, además de agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, frecuentemente sales alcalinas tales como sosa. De esta manera se separa de la fibra el colorante adherido en forma suelta o se fija más firmemente, lo que conduce a una elevación de la solidez al lavado y al restregado o frotamiento del material textil teñido. La fijación reforzada se basa en la aglomeración de las distintas moléculas de colorante a asociados. Sustancias, tales como celulosa carboximetilica o mejoradores "builder", tal y como se emplean en los agentes de lavado, no presentan ninguna influencia o bien solo una influencia insuficiente sobre la mejora de las solidez de los teñidos. Contrario a los procedimientos de lavado usuales en el hogar, en la industria textil se desendurecen en la mayoría de los casos las aguas de procesamiento empleadas, baños de teñido, flotas de enjuague y flotas de enjabonado.

Se ha descubierto que los procesos de enjabonado tradicionales se pueden mejorar en forma decisiva mediante el empleo de silicatos de aluminio alcalino hidrosoluble, de partícula fina, preferentemente en combinación con agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos. Se logran aquí las siguientes ventajas:

1. Se mejoran considerablemente las solidez de los teñidos y estampaciones, ante todo las solidez al lavado y al frotamiento, en especial en los colorantes conocidos como críticos;

2. Se puede prescindir de la adición frecuentemente practicada de compuestos fuertemente alcalinos, tal como por ejemplo sosa;

3. Al emplear las sustancias de la presente invención se puede reducir considerablemente la cantidad de agente tensioactivo necesaria para el enjabonado;

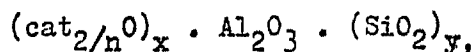
4. Las flotas y las aguas residuales del proceso de enjabonado son, en comparación con los procedimientos standard, en especial al emplear sosa, menos fuertemente alcalinas y contienen solo reducidas cantidades de electrolitos. Esto repercute favorablemente sobre la calidad de las aguas residuales;

5. Debido a la capacidad ligadora de calcio de los silicatos de aluminio alcalino se pueden evitar las perturbaciones originadas por las oscilaciones en la dureza de las aguas de procesamiento;

6. Se acorta el proceso de enjabonado y se ahorra agua para el enjuague;

7. Al emplear las sustancias de la presente invención se reduce o bien se evita simultáneamente un sangrado del fondo de presión;

El objeto de la invención es el empleo de silicatos de aluminio alcalino, hidróinsolubles, de partícula fina, de fórmula general



donde cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente ión de sodio, x significa un número entre 0,7 y 1,5, y significa un número entre 0,8 y 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1 hasta 25 μ , preferentemente

de 1 hasta 12 μ , que presentan una capacidad ligadora de calcio de 20-200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro, como agente auxiliar de enjabonamiento para teñidos y estampaciones sobre material textil. La capacidad ligadora de calcio se determina según el procedimiento indicado en la parte de los ejemplos.

Los silicatos de aluminio alcalino a emplear según la presente invención se pueden obtener sintéticamente en forma sencilla, por ejemplo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar las soluciones acuosas de los productos de partida entre sí, o un componente presente en estado sólido se puede hacer reaccionar con el otro componente, presente como solución acuosa. Mediante la mezcla de ambos componentes, presentes en estado sólido, se obtienen en presencia de agua los silicatos de aluminio deseados. También de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 ó SiO_2 se pueden obtener silicatos de aluminio alcalino por reacción con soluciones de silicato alcalino o bien soluciones de aluminato. Finalmente se forman tales sustancias también a partir de fusión, pero este procedimiento parece industrialmente menos interesante debido a las altas temperaturas de fusión precisas y a la necesidad de tener que transformar las fusiones en productos finamente particulados.

Los silicatos de aluminio alcalino obtenidos por precipitación, o transformados a una suspensión acuosa en estado finamente repartido según otros procedimientos, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50-200°C del estado amorfo al estado envejecido o bien al estado cristalino. El silicato de aluminio alcalino, amorfo o cristalino, pre-

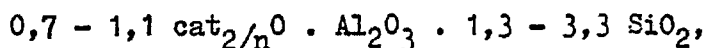
sente en suspensión acuosa, se puede separar por filtración de la solución acuosa residual y secar a temperaturas de, por ejemplo, 50 - 800°C. Según las condiciones de secado contendrá el producto más o menos agua ligada. Productos libres de agua se obtienen a 800°C. Tienen preferencia, sin embargo, los productos que contienen agua, especialmente aquellos tal y como se obtienen al secar a 50-400°C, especialmente 50-200°C. Los productos adecuados pueden mostrar, referido a su peso total, por ejemplo, contenidos en agua de aproximadamente un 2 - 30%, en la mayoría de los casos aproximadamente un 8 -27%.

Para desarrollar el tamaño de partícula reducido deseado de 1-12 μ pueden contribuir ya las condiciones de precipitación exponiendo las soluciones de aluminato y silicato mezcladas entre sí, que también se pueden introducir simultáneamente en el recipiente de reacción, a fuertes solicitudes de cizallamiento, por ejemplo, agitando intensamente la suspensión. Si se preparan silicatos de aluminio alcalino cristalizados, estos son los que se emplean preferentemente según la presente invención, entonces se evita el desarrollo de cristales grandes, en caso dado atravesándose entre sí, mediante un lento agitado de la masa cristalizante.

A pesar de ello se puede presentar, al secar, una aglomeración indeseada de partículas de cristal, pudiendo ser recomendable retirar estas partículas secundarias en forma adecuada, por ejemplo, por aventado. También se pueden emplear los silicatos de aluminio alcalino, que se obtienen en estado más basto, si se moltura a la granulometría deseada. Para ello son adecuados, por ejemplo, los molinos y/o aventadores o bien sus combinaciones.

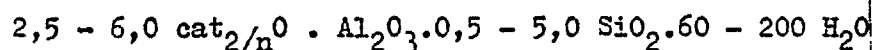
Productos preferentes son, por ejemplo, los sili

catos de aluminio cristalinos, obtenidos sintéticamente, de la composición



5 donde cat significa un catión alcali, preferentemente un catión sodio. Es ventajoso que los cristalitos de silicato de aluminio alcalino presenten esquinas y aristas redondeadas.

10 Si se quieren obtener silicatos de aluminio alcalino con esquinas y aristas redondeadas, entonces se parte ventajosamente de un preparado cuya composición molar se encuentre preferentemente en la zona de

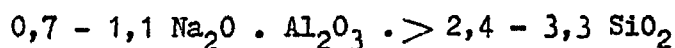


15 donde cat $2/n$ tiene el significado arriba indicado y es especialmente el ión sodio. Este preparado se cristaliza en la forma usual. Ventajosamente se efectúa esto calentando el preparado como mínimo durante media hora a 70-120°C, preferentemente a 80 - 95°C bajo agitación. El producto cristalino se
20 aísla en forma sencilla por separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente con agua y secar los productos antes de su ulterior procesamiento. También al trabajar con un preparado cuya composición varíe poco de lo
25 arriba indicado se obtienen aún productos con esquinas y aristas redondeadas, especialmente cuando la variación se refiere solo a uno de los cuatro parámetros de concentración arriba indicados.

30 Según la presente invención se pueden emplear también aquellos silicatos de aluminio alcalino, de partícula fina, insolubles en agua, que se precipitan y envejecen, o bien cristalizan en presencia de agentes de dispersión inor-

gánicos u orgánicos hidrosolubles, Tales productos se obtienen en forma industrialmente sencilla. Como agentes de dispersión orgánicos hidrosolubles también son adecuados los agentes tensioactivos, los ácidos sulfónicos aromáticos no de la clase de los tensioactivos y los compuestos con capacidad formadora de complejos para el calcio. Los agentes de dispersión mencionados se pueden introducir en forma arbitraria en la mezcla de reacción antes o durante la precipitación, se pueden, por ejemplo, presentar como solución o disolver en la solución de aluminato y/o de silicato. Efectos especialmente buenos se logran si el agente de dispersión se disuelve en la solución de silicato. La cantidad del agente de dispersión debiera ascender como mínimo a un 0,05% en peso, preferentemente a un 0,1 - 5% en peso referido a la totalidad del preparado de precipitación. Para envejecer o bien cristalizar se calienta el producto de precipitación durante $\frac{1}{2}$ - 24 horas a temperaturas de 50 - 200°C. Del gran número de agentes de dispersión utilizables son de mencionar, por ejemplo, sulfato de lauriléter sódico, poliacrilato sódico, difosfonato de hidroxietano y otros.

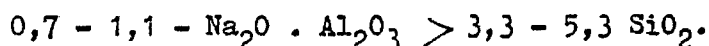
Una variante especial en su estructura cristalina de los silicatos de aluminio alcalino, a emplear según la presente invención, la representan los compuestos de fórmula general



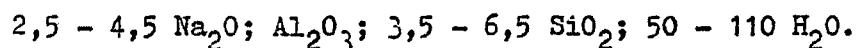
En la posibilidad de empleo como agente auxiliar de enjabonamiento no presentan ningunas dificultades con respecto a los demás silicatos de aluminio alcalino mencionados.

Una ulterior variante de los silicatos de alumi-

nio alcalinos, de partícula fina, insolubles en agua, a emplear según la presente invención, la representan los compuestos de fórmula



5 En la preparación de tales productos se parte de un preparado cuya composición molar se encuentra preferentemente en el margen



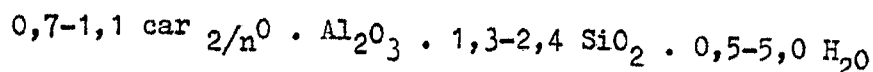
10 Este preparado se hace cristalizar en la forma usual. Ventajosamente se efectúa esto calentando el preparado, bajo fuerte agitación, como mínimo durante media hora a $100 - 200^\circ\text{C}$, preferentemente a $130 - 160^\circ\text{C}$. El producto cristalino se aísla en forma sencilla mediante separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente los productos con

15 agua antes de su ulterior elaboración y secar a temperaturas de $20 - 200^\circ\text{C}$. Los productos así secados contienen aún agua ligada. Si los productos se preparan en la forma descrita se obtienen cristalitos muy finos que se aglomeran a partículas esféricas, eventualmente a esferas huecas de aproximadamente 1 hasta 4μ de diámetro.

20

Para el empleo según la presente invención son, además, adecuados los silicatos de aluminio alcalino que se obtienen de caolina calcinada (desestructurada) por tratamiento hidrotérmico con hidróxido alcalino acuoso. A los productos

25 les corresponde la fórmula



donde cat significa un catión alcali, especialmente un catión sodio. La preparación de los silicatos de aluminio alcalino, a partir de caolina calcinada, conduce sin ningún gasto técnico especial directamente a un producto de partícula muy fina. El tratamiento hidrotérmico de la caolina, calcinada previamente a 500 hasta 800°C, con hidróxido alcalino acuoso se realiza a 50 hasta 100°C. La reacción de cristalización que aquí se desarrolla ha terminado por lo general después de 0,5 - 3 horas.

Las caolinas lavadas, comerciales, se componen principalmente del mineral de arcilla caolinita con la composición aproximada $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, que presenta una estructura de capas. Para obtener de ellas, por tratamiento hidrotérmico con hidróxido alcalino, los silicatos de aluminio alcalino a emplear según la presente invención se precisa primeramente de una desestructuración de la caolina, lo que se realiza convenientemente calentando la caolina durante 2 hasta 4 horas a temperaturas de 500 hasta 800°C. Se forma así de la caolina la metacaolina anhidro, amorfa a los rayos X. Además de por calcinación, la desestructuración de la caolina se puede lograr también mediante tratamiento mecánico (molturación) o por tratamiento con ácido.

Las caolinas utilizables como producto de partida son polvos claros de gran pureza; sin embargo, su contenido en hierro es, con aproximadamente 2000 hasta 10.000 ppm de Fe, esencialmente superior a los valores de 20 hasta 100 ppm de Fe en los silicatos de aluminio alcalino obtenidos por precipitación de soluciones de silicato alcalino y aluminato alcalino. Este mayor contenido de hierro en los silicatos de aluminio alcalino preparados de caolina no es desventajoso,

ya que el hierro está incorporado, en forma de óxido de hierro, fijamente en la rejilla del silicato de aluminio alcalino y no se puede extraer por disolución. Bajo el efecto hidrotérmico del hidróxido sódico sobre la caolina desestructurada se forma un silicato de aluminio sódico con una estructura cúbica, similar a la faujasita.

Los silicatos de aluminio alcalino utilizables según la presente invención se pueden obtener de caolina calcinada (desestructurada) también por tratamiento hidrotérmico con hidróxido alcalino acuoso bajo adición de dióxido de silicio o un compuesto suministrador de dióxido de silicio. La mezcla, generalmente obtenida de silicatos de aluminio alcalino de distinta estructura cristalina, se compone de partículas de cristal muy finas que tienen un diámetro inferior a 20μ y en la mayoría de los casos se componen hasta en un 100% de partículas inferiores a 10μ . En la práctica se efectúa esta reacción de la caolina desestructurada preferentemente con lejía sódica y silicato. Se forma así un silicato de aluminio sódico J, que en la literatura se denomina con varios nombres, por ejemplo, como tamiz molecular 13 X o zeolita NaX (véase O. Grubner, P. Jiru y M. Rálek, "Molekularsiebe", Berlin 1968, páginas 32, 85 - 89), si el preparado durante el tratamiento hidrotérmico preferentemente no se agita, en caso dado se introducen reducidas energías de cizallamiento y se mantiene en una temperatura preferentemente en $10 - 20^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura de ebullición (aprox. 103°C). El silicato de aluminio sódico J presenta una estructura cristalina cúbica similar a la de la faujasita de origen natural. La reacción de transformación se puede influenciar, especialmente por agitación del preparado, por temperatura más eleva-

da (calor de ebullición a presión normal en el autoclave) y mayores cantidades de silicato, es decir, mediante una proporción molar del preparado de SiO_2 y Na_2O de como mínimo 1, especialmente 1,0 - 1,45, de manera que, además o bien en lugar de silicato de aluminio sódico J, se forme el silicato de aluminio sódico F. El silicato de aluminio sódico F se denomina en la literatura como "Zeolita P" ó "Tipo B" (véase D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", New York 1974, página 72). El silicato de aluminio sódico F tiene una estructura similar a las zeolitas gismondina y garronita de origen natural y se presenta en forma de cristallitos de apariencia exterior esférica. En general vale que las condiciones de obtención para el silicato de aluminio sódico F y para las mezclas de J y F son menos críticas que para un tipo de cristal A puro.

El proceso de enjabonado se efectúa, utilizando los silicatos de aluminio alcalino de partícula fina, en forma conocida a continuación del proceso de teñido. Aquí se emplean los silicatos de aluminio alcalino preferentemente en combinación con agentes tensioactivos, especialmente agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos. Como agentes tensioactivos aniónicos entran ante todo en consideración los sulfatos superiores o los sulfonatos con 8 - 18 átomos de carbono, tales como los alquilsulfatos primarios y secundarios, alquilsulfonatos o alquilarilsulfonatos. Agentes tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, los productos de adición de 5 hasta 30 moles de óxido etilénico a alcoholes grasos superiores, alquifenoles, ácidos grasos o aminas grasas con 8 - 18 átomos de carbono. Los agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos se emplean ventajosamente en mezcla. En el proceso de enjabonamiento conocido se han de emplear aproximadamente 0,5 - 1 g/l

de agentes tensioactivos además de 0,5 - 1,5 g/l de sales alcalinas. Por el contrario, en el caso del proceso de enjabonamiento según la presente invención se precisan solo 0,15-1,0 g/l de agentes tensioactivos y 0,3 - 1,5 g/l de silicato de aluminio alcalino. No es necesario emplear simultáneamente sales alcalinas.

El empleo de silicatos de aluminio alcalino hidróinsolubles, de partícula fina, ha demostrado ser ventajoso para el tratamiento ulterior de teñidos sobre las más distintas fibras naturales y sintéticas, así como en los teñidos o bien estampaciones con los más distintos colorantes siempre y cuando se aplique un proceso de enjabonamiento ulterior. Se obtienen especiales ventajas en el tratamiento de teñidos sobre materiales de fibras de celulosa, tales como algodón, en caso dado en mezcla con fibras sintéticas, en la aplicación de colorantes de nafteno, colorantes reactivos, colorantes de azúfre y colorantes de tina, así como al teñir material de fibra sintética, tales como fibras de poliéster con colorantes de dispersión. El material textil se puede presentar en forma de hilos, tejidos o tricotados y similares. El proceso de enjabonado se realiza en la forma usual, discontinua o continuamente en las máquinas y aparatos empleados en la industria textil.

Mediante el empleo según la presente invención de los silicatos de aluminio alcalino hidróinsolubles, de partícula fina, como agente auxiliar de enjabonado se logran las ventajas descritas al principio en comparación con el proceso de enjabonado tradicional. Seánse nuevamente señaladas: la mejora en las propiedades de solidez, el ahorro en agentes tensioactivos y sales y la mejora en la calidad de las aguas

residuales. Los silicatos de aluminio alcalino se pueden transformar, como polvo seco, por introducción y agitación en agua o soluciones que contengan agentes de dispersión, fácilmente en dispersiones estables y manipular bien de esta manera. Se pueden reunir con los agentes tensioactivos usuales en el proceso de enjabonado y en caso dado ulteriores aditivos usuales, tales como poliglicoléteres de bajo peso molecular, hidrolizados de albúmina, aceite de pino y similares, formándose suspensiones estables que, para su aplicación, se pueden diluir sin dificultad con agua.

EJEMPLOS

1.- Preparación de silicatos de aluminio alcalino adecuados.

En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcla la solución de aluminato, bajo fuerte agitación, con la solución de silicato. Se agita con un agitador provisto de disco dispersor a 3000 revoluciones por minuto. Ambas soluciones tienen temperatura ambiente. Bajo reacción exotérmica se forma, como producto de precipitación primario, un silicato de aluminio sódico amorfo a los rayos X. Después de agitar durante 20 minutos se traslada el producto de precipitación a un recipiente de cristalización donde se mantiene durante 6 horas a 90° bajo agitación (250 revoluciones/minuto) con el fin de cristalizar. Después de separar por succión la lejía de la pulpa de cristal y lavar ulteriormente con agua desionizada, hasta que el agua de lavado saliente tenga un pH de aproximadamente 10, se seca el residuo de filtración. En lugar de los silicatos de aluminio sódico secados se puede emplear también como agente auxiliar de enjabonamiento la suspensión del producto de cristalización o bien la pulpa de cristal. Los contenidos de agua se determinaron por calentamiento durante

una hora de los productos previamente secados a 800°C. Los silicatos de aluminio sódico lavados o bien neutralizados hasta un pH de aproximadamente 10 y después secados se molturaron a continuación en un molino de bolas. La granulometría se determinó con ayuda de una báscula de sedimentación. La capacidad ligadora de calcio de los silicatos de aluminio se determinó de la manera siguiente:

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

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

Si la capacidad ligadora de calcio se determina a temperaturas más altas, por ejemplo, a 60°C, se hallan en general mejores valores que a 22°C.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

A:

Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de la composición

17,7 % Na_2O , 15,8% Al_2O_3 ,

66,6 % H_2O

0,15 kg de sosa caústica,

9,420kg de agua

2,445kg de un silicato comercial y ácido silícico fácilmente soluble en alcalí, recién preparado, solución al

25,8% de silicato sódico de la composición $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$

Cristalización : 6 horas a 90°C

Secado: 24 horas a 100°C

5 Composición: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
(= 21,6 % H_2O)

Grado de cristalización: totalmente cristalino.

Capacidad ligadora de calcio: 170 mg de CaO/g de sustancia activa.

10 La distribución del tamaño de partícula determinado por análisis de sedimentación dió un máximo de partícula de $3 - 6 \mu$.

El silicato de aluminio sódico A muestra en el diagrama de difracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia:

15 valores d, recogidos con irradiación de Cu-K_α en Å

	I
	-
	12,4
20	-
	8,6
	7,0
	-
	4,1 (+)
25	-
	3,68 (+)
	3,38 (+)
	3,26 (+)
	2,96 (+)
30	-

-
2,73 (+)

-
2,60 (+)

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

10

Condiciones para la preparación del silicato de aluminio sódico B:

15 Precipitación: 7,63 kg de una solución de aluminato de la composición 13,2 % de Na_2O ; 8,0 % de Al_2O_3 ; 78,8 % de H_2O ;
2,37 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0% de Na_2O ; 26,9 % de SiO_2 ; 65,1 % de H_2O ;

Proporción del preparado

20 en moles: 3,24 de Na_2O ; 1,0 de Al_2O_3 ; 1,78 de SiO_2 ;
70,3 de H_2O ;

Cristalización: 6 horas a 90°C ;

Secado: 24 horas a 100°C ;

Composición del

25 producto secado: 0,99 de Na_2O . 1,00 de Al_2O_3 . 1,83 de SiO_2 . 4,0 de H_2O ; (= 20,9% de H_2O)

Forma del cristal: Cúbico con esquinas y aristas muy redondeadas;

Diámetro medio de

30 las partículas: 5,4 μ

Capacidad ligadora de calcio : 172 mg de CaO/g de sustancia activa.

Condiciones para la preparación del silicato de aluminio sódico C:

- 5 Precipitación: 12,5 kg de una solución de aluminato de la composición 14,5 % de Na₂O; 5,4% de Al₂O₃; 80,1% de H₂O;
2,87 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0% de Na₂O; 26,9% de SiO₂;
10 65,1% de H₂O;
- Proporción del preparado en moles 5,0 de Na₂O; 1,0 de Al₂O₃; 2,0 de SiO₂; 100 de H₂O;
- Cristalización: 1 horas a 90°C;
- 15 Secado: Pulverización en caliente de una suspensión del producto lavado (pH 10) a 295°C;
Contenido en sólidos de la suspensión 46%;
- Composición del producto secado: 0,96 de Na₂O . 1 de Al₂O₃ . 1,96 de SiO₂ .
20 4 de H₂O;
- Forma del cristal: Cúbico con esquinas y aristas muy redondeadas; contenido en agua 20,5%
- Diámetro medio de las partículas: 5,4 μ.
- Capacidad ligadora de calcio: 172 mg de CaO/g de sustancia activa.
- 25

Condiciones para la preparación del silicato de aluminio potásico D:

- Primeramente se prepara el silicato de aluminio sódico C. Después de separar la lejía madre y lavar la masa cristalina con agua desmineralizada hasta un pH de 10 se sus-
- 30

pende el residuo de filtración en 6,1 litros de una solución al 25% de KCl. La suspensión se calienta brevemente a 80-90°C; después se enfría y se vuelve a separar por filtración y se lava.

5 Secado: 24 horas a 100°C;

Composición del
producto seco: 0,35 de Na₂O . 0,66 de K₂O . 1,0 de Al₂O₃ .
 1,96 de SiO₂ . 4,3 de H₂O ; (contenido en agua
 20,3%).

10 Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico E:

15 Precipitación: 0,76 kg de solución de aluminato de
 la composición: 36,0% de Na₂O, 59,0%
 de Al₂O₃, 5,0% de agua
 0,94 kg de sosa caústica,
 9,49 kg de agua,
 3,94 kg de una solución de silicato sódico comercial de la composición:
 8,0% de Na₂, 36,9% de SiO₂, 65,1% de
 H₂O;

20 Cristalización: 12 horas a 90°C,

 Secado: 12 horas a 100°C,

 Composición: 0,9 de Na₂O . 1 de Al₂O₃ . 3,1 de SiO₂
 . 5 de H₂O;

 Grado de cristalización: totalmente cristalino.

25 El máximo de tamaño de partícula era de 3 - 6 μ,

 Capacidad ligadora de calcio: 110 mg de CaO/g de sustancia activa.

 El silicato de aluminio E muestra en el diagrama de difracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia:

valores \underline{d} , recogidos con irradiación de Cu-K α en \AA

	14,4
	-
	8,8
5	-
	-
	4,4
	-
	3,8
10	-
	-
	-
	-
	2,88
15	2,79
	-
	2,66
	-

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico F:

20	Precipitación:	10,0 kg de una solución de aluminato de la composición: 0,84 kg de NaAlO_2 + 0,17 kg de NaOH + 1,83 kg de H_2O ;
25		7,16 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0% de Na_2O , 26,9% de SiO_2 , 65,1% de H_2O ;
	Cristalización:	4 horas a 150°C ;
	Secado:	Pulverización en caliente de una suspensión al 30% del producto lavado (pH 10);
30	Composición del producto secado:	

0,98 de Na_2O . 1 de Al_2O_3 . 4,12 de SiO_2 . 4,9 de H_2O ;

Las partículas tienen forma esférica; el diámetro de las esferas asciende en promedio aproximadamente a 3-6 μ .

5 Capacidad ligadora de calcio: 132 mg de CaO/g de sustancia activa a 50°C .

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

G:

10 Precipitación: 7,31 kg de aluminato (14,8% de Na_2O , 9,2% de Al_2O_3 , 76,0% de H_2O)
2,69 kg de silicato (8,0% de Na_2O , 26,9% de SiO_2 , 65,1% de H_2O);

Proporción del preparado en moles: 3,17 de Na_2O , 1,0 de Al_2O_3 , 1,82 de SiO_2 , 62,5 de H_2O ;

15 Cristalización: 6 horas a 90°C ;

Composición del producto secado: 1,11 de Na_2O . 1 de Al_2O_3 .
1,89 de SiO_2 , 3,1 de H_2O
(= 16,4% de H_2O);

20 Estructura del cristal: Tipo mixto estructural en proporción 1:1;

Forma del cristal: . cristalitos redondeados;

Diámetro medio de las partículas: 5,6 μ .

25 Capacidad ligadora de calcio: 105 mg de CaO/g de sustancia activa a 50°C .

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

H, preparado de caolina;

1. Desestructuración de la caolina.

30 Para la activación de la caolina natural se calentaron muestras de 1 kg durante 3 horas a 700°C en crisoles

de material refractario. Se transformó así la caolina cristalina $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot s \text{H}_2\text{O}$ en la metacaolina amorfa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$.

2. Tratamiento hidrotérmico de la metacaolina.

5 En un recipiente provisto de agitador se introdujo lejía alcalina y en ella se agitó la caolina calcinada a temperaturas entre 20 y 100°C. La suspensión se calentó bajo agitación a la temperatura de cristalización de 70 a 100°C y se mantuvo a esta temperatura hasta terminar el proceso de cris-

10 talización. A continuación se separó la lejía madre por succión, el residuo se lavó con agua hasta que el agua de lavado saliente tenía un pH de 9 hasta 11. La torta de filtración se secó y a continuación se desmenuzó a un polvo fino o bien se

15 molturó para retirar los aglomerados formados al secar. Este proceso de molturación se suprime cuando el residuo de fil-

 tración se sigue elaborando en húmedo o cuando el secado se efectua a través de un secador por pulverización o secador en corriente. El tratamiento hidrotérmico de la caolina calcinada se puede realizar también trabajando en forma continua.

20 Preparado: 1,65 kg de caolina calcinada
 13,35 kg de NaOH al 10%, mezclado a temperatura ambiente

Cristalización: 2 horas a 100°C,

25 Secado: 1 horas a 160°C en el armario secador bajo vacío,

Composición: 0,88 de Na_2O . 1 de Al_2O_3 . 2,14 de SiO_2 . 3,5 de H_2O (= 18,1% de H_2O);

30 Estructura del cristal: tipo mixto estructural como el silicato de aluminio sódico G, pero en proporción 8:2.

Diámetro medio de las partículas: 7,0 μ .

Capacidad ligadora de calcio: 126 mg de CaO/g de sustancia activa.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

5 J preparado de caolina:

La desestructuración de la caolina y el tratamiento hidrotérmico se efectuó en forma análoga a como indicado bajo H.

Preparado: 2,6 kg de caolina calcinada,

10 7,5 kg de NaOH al 50%,

7,5 kg de silicato,

51,5 kg de agua desionizada,

La mezcla se efectua a temperatura ambiente;

Cristalización: 24 horas a 100°C, sin agitar;

15 Secado: 2 horas a 160°C en el armario secador en vacío,

Composición: 0,93 de Na₂O . 1 de Al₂O₃ . 3,60 de SiO₂ . 6,8 de H₂O (=24,6% de H₂O);

Estructura del cristal: silicato de aluminio sódico J según la
20 definición anterior, cristalitas cúbicos,

Diámetro medio de las partículas: 8,0 μ ,

Capacidad ligadora de calcio: 105 mg de CaO/g de sustancia activa.

25 II). Agentes tensioactivos o bien mezclas de agentes tensioactivos para el proceso de enjabonado.

A) Mezclas de partes iguales de alcohol graso -C₁₀₋₁₆ . 9,5 moles de producto de adición de óxido etilénico y sal de Na ó NH₄ de alquilsulfato - C₁₂₋₁₈ lineal.

30 B) Mezclas de partes iguales de alcohol graso -C₁₀₋₁₆ . 11 mo-

les de producto de adición de óxido etilénico y sal sódica de C₁₂-alquilbencenosulfonato.

EJEMPLO 1 (Teñido reactivo).

5 En un ensayo de laboratorio se enjabonó un teñido con 2,6 % de C.I. reactive Orange 20 sobre tricot de algodón previamente limpiado en el Launderómetro, tanto según el procedimiento standard, como también según el procedimiento de la presente invención, empleando simultáneamente silicato de aluminio alcalino (Al-silicato).

10 Condiciones: Agua blanda de 0-0,5° de dureza alemana, 10 horas, 15 minutos a 90°C, enjuagar 3 x 60 segundos, proporción de flota 1:30.

La solidez al lavado se determinó según DIN 54 010/54 011, la solidez al frote en seco según DIN 54.021.

15

TABLA I

	pH de la flota	Solidez al lavado	Solidez al frote	
20	1,5 g/l de agente tensioactivo II A 1,0 g/l de sosa	10,5	3	3 - 4
	1,5 g/l de tensioactivo II A 1,0 g/l silicato de Al I A	-	3	3 - 4
25	0,5 g/l de tensioactivo II A 0,5 g/l silicato de Al I A	8,5	5	4 - 5
	0,5 g/l silicato de Al I A	8,6	4	4

30

Solideces : 1 = reducida

5 = muy buena.

Resultados correspondientes se obtuvieron también con silicato de aluminio alcalino I B.

EJEMPLO 2. (Teñido reactivo).

En un ensayo industrial se enjabonaron

- 5 a) Tricot de algodón/poliamida estirada, previamente limpiado, teñido con un 3,5% de C. I. Reactive Red 147,
- b) Tricot de algodón, asperizado (previamente limpiado), teñido con un 2,20% de C.I. Reactive Orange 20 y 0,05% de C.I. Reactive Red 42,
- 10 c) Tricot de algodón (previamente limpiado), teñido como b), en la artesa de devanadera tanto según el procedimiento standard como también según el procedimiento de la presente invención.

15 Condiciones: Agua blanda de 0 - 0,5° de dureza alemana, durante 20 minutos a 95°C,

Proporción de flota 1 :20. Después de enjabonar se enjuagó una vez en caliente (90°C, 5 minutos) y una vez en frío. Las solideces se determinaron como en el ejemplo 1.

TABLA II

20	Teñido a)	Solidez al lavado DIN 54010/54011	Solidez al frote DIN 54021 seco
	1 g/l de agente tensioactivo II A	60°C ; 3 - 4 95°C ; 3	3 - 4
25	0,75 g/l de agente tensioactivo II A 0,75 g/l de silicato de Al I C	60°C ; 5 95°C ; 4 - 5	4 - 5
	Teñido b)		
	1 g/l de agente tensioactivo II B	60°C ; 3 - 4 95°C ; 3	2 - 3
30	0,5 g/l de agente tensioactivo II B 0,5 g/l de silicato de Al I D	60°C ; 4 - 5 95°C ; 4 - 5	5

TABLA II (Continuación)

Teñido c)	Solidez al lavado	Solidez al frote
1 g/l de agente tensioactivo II A	60°C ; 3 - 4 95°C ; 3	3
0,5 g/l de agente tensioactivo II A 0,5 g/l de silicato I A	60°C ; 5 95°C ; 4 - 5	4 - 5

Solideces : 1 = reducida

5 = muy buena.

EJEMPLO 3. (Teñido con indantreno).

Contrario a los colorantes reactivos tratados en el ejemplo 2 tienen los colorantes de Indanthren^(R) muy buenas solideces que se encuentran entre 4 - 5 y 5. Por lo tanto no es posible una mejora ulterior mediante la adición de silicatos de Al durante el enjabonado.

El proceso de enjabonado se puede acortar sin embargo mediante el empleo de silicatos de Al, siendo simultáneamente posible un ahorro de agua.

En un ensayo industrial se tiñó un tricot de algodón (previamente limpiado)

a) 3% de C.I. Vat Blue 20

b) 2,8% de C.J. Vat Green 2

y se enjabonó en una artesa de devanadera, tanto según el procedimiento standard como según el procedimiento de la presente invención, empleando simultáneamente Na-Al-silicato. En este último caso se pudo lograr un considerable ahorro en tiempo y agua:

Enjabonado según el procedimiento standard:

2 g/l de agente tensioactivo II A,

30 minutos a 90-95°C, incluyendo dos enjuagues

Enjabonado según el procedimiento de la presente invención:

1 g/l de agente tensioactivo II A

1 g/l de Na-Al-silicato I B

15 minutos a 90 - 95°C, a continuación un enjuague en frío,

Las solideces que se obtienen según el procedimiento de la presente invención corresponden como mínimo a aquellas del procedimiento standard.

EJEMPLO 4. (Teñido nafténico).

En un ensayo de laboratorio se tiñe tejido de algodón (previamente limpiado) por el procedimiento Foulard con

a) Imprimación: 14,0 g/kg de tejido de C.I. Acoic Coupling
Component 2,

Revelado: 48,5 g/kg de tejido de C.I. Acoic Coupling Component
35,

b) Imprimación: 14,0 g/kg de tejido de C.I. Acoic Coupling
Component 20,

Revelado: 43,5 g/kg de tejido de C.I. Acoic Coupling Component
35

y a continuación se saponifica.

TABLA III

Teñido a)	pH de la flota	Solidez al lavado DIN 54010	Solidez al lavado DIN 54021 seco
2 g/l de agente tensioactivo II B 1 g/l de sosa	10,3	3 - 4	4
2 g/l de agente tensioactivo II B 1 g/l de STP	10,0	3	4

TABLA III (Continuación)

	Teñido a)	pH de la flota	Solidez al lavado DIN 54010	Solidez al lavado DIN 54021 seco
5	0,5 g/l de agente tensioactivo II B 0,5 g/l de silicato de Al I A	8,3	4 - 5	4 - 5
	0,5 g/l de silicato de Al I A	-	4	4
	Teñido b)			
10	1,5 g/l de agente tensioactivo II A 1 g/l de sosa	10,1	3	4
	0,5 g/l de agente tensioactivo II A 0,5 g/l de silicato de Al I B	8,3	4 - 5	4 - 5
15	<p>Solideces : 1 = reducida 5 = muy buena</p> <p>Una repetición de los ensayos con los silicatos de Al I G y I H conduce a resultados correspondientes.</p> <p><u>EJEMPLO 5. (Teñido reactivo).</u></p>			
20	<p>En un ensayo industrial se tiñen 200 kg de tricot de algodón 1/1, previamente limpiado) en la artesa de debanadera en proporción de flota 1 : 20 con</p> <p>1,44% de C.I. Reactive Green 12</p> <p>1,80% de C.I. Reactive Yellow 64</p>			
25	<p>a continuación se enjuaga y enjabona.</p> <p>a) Procedimiento usual</p>			
30	<p>Después de teñir se enjuaga durante 10 minutos en frío, durante 15 minutos en caliente, se enjabona durante 30 minutos con 2 g/l de agente de lavado (95°C), se enjuaga durante 20 minutos con rebose, después se vuelve a enjuagar du-</p>			

rante 10 minutos en caliente y en frío.

b) Enjabonado ulterior según el procedimiento de la presente invención:

Enjuague en frío durante 10 minutos con rebose, durante 15 minutos en caliente, enjabonado durante 30 minutos a 90°C con

1 g/l de agente tensioactivo II B

1 g/l de silicato de Al I D

a continuación enjuague durante 10 minutos en frío.

En el proceso de enjuague y enjabonado según el procedimiento de la presente invención se pudieron reducir tanto la duración del tratamiento como también los consumos de agua y de energía en aproximadamente un 30%. Se alcanzaron las siguientes solideces:

	<u>Solidez al lavado</u>		<u>Solidez al lavado</u>	
	DIN 54010/54011		seco	humedo
a) Procedimiento usual			5	4
60°C	4			
95°C	3 - 4			
b) Procedimiento según la presente invención			5	4
60°C	4 - 5			
95°C	4			

EJEMPLO 6. (Ensayo continuo - mercancía estampada de poliéster)

Material: 4000 m de mercancía tejida de poliéster (estampación: negro con fondo blanco)

Preparado de estampación: 150 g de negro palanil GEL (R)/kg de pasta de estampación (Palanilschwarz GEL^(R) no está recogido en el color Index.

Espesamiento: Combinación de agente espesador (por ejemplo del tipo Diaprint (R))

Proceso de enjabonamiento ulterior en una máquina de lavado
continúa con disposición de artesa de devanadera en 6 departamentos con artesa de rodillos anteconectada.

a) Según el procedimiento hasta ahora usual se trabaja como sigue:

Artesa de rodillos: en frio con rebose,

1. departamento de lavado: 1 g/l de agente de lavado, frio,

2. y 3. departamento de lavado: 1 g/l de agente de lavado
 1 g/l de ditionita sódica
 2 cc/l de lejía sódica 38° Bé
 Temperatura 80°C

4. departamento de lavado: 1 g/l de ditionita sódica
 2 cc/l de lejía sódica 38° Bé
 Temperatura 80°C

5. departamento de lavado: Baño de enjuague 25°C

6. departamento de lavado: Baño de enjuague con rebose - 25°C

Tiempo de lavado y enjuague total = 15 minutos.

b) Proceso de enjabonado ulterior continuo según el procedimiento de la presente invención intercambiándose el agente de lavado hasta ahora empleado por

0,25 g/l de agente tensioactivo II A

0,24 g/l de silicato de Al I A.

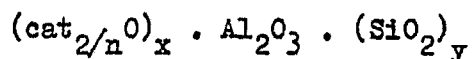
Mediante el procedimiento según la presente invención se alcanzó un fondo blanco considerablemente más claro con solideces como mínimo iguales y una concentración en agente de lavado más reducida en comparación con el procedimiento hasta ahora usual.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-

cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

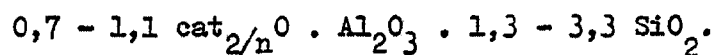
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el tratado final de materiales textiles teñidos y estampados por saponificación, caracterizado porque en una primera etapa se preparan los silicatos de aluminio alcalino de partícula fina, insolubles en agua, preferentemente conteniendo agua de fórmula general:



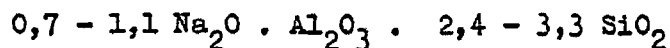
donde cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente un ión sódico, x representa un número de 0,7 a 1,5 e y significa un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1 hasta 25 u, preferentemente 1 hasta 12 u, y con una capacidad ligadora de calcio de 20 - 200 mg de CaO/g de sustancia anhidro, haciendo reaccionar silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua y calentamiento a temperaturas de 50 - 200°C, en caso dado estos se separan de la suspensión acuosa y se secan a 50 - 400°C, y, en una segunda etapa se prepara una dispersión con un contenido de 0,3 - 1,5 g/l de silicato de aluminio alcalino y 0,15 - 1,0 g/l de agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y, después del teñido o estampado de los materiales textiles, estos se enjuagan en frío y en caliente, y entonces se saponifican con la mencionada dispersión así obtenida durante 10 - 60 minutos a 80 - 100°C y a continuación se enjuaga en frío y se seca.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los silicatos de aluminio alcalino corresponden a la fórmula general

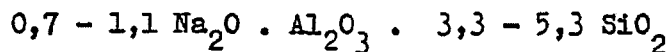


3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos productos que corresponden a

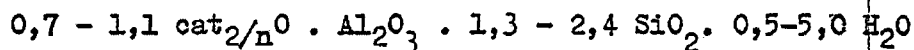
la fórmula general



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos productos que corresponden a la fórmula general



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean productos obtenidos de caolina calcinada que corresponden a la fórmula general:



6.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 6, caracterizado porque se combina con productos de adición de 5 - 30 moles de óxido etilénico a alcoholes grasos superiores, alquil fenoles, ácidos grasos o aminas grasas con 8 - 18 átomos de carbono y/o alquilsulfatos primarios y secundarios, alquilsulfonatos o alquilarilsulfonatos con 8 - 18 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque los agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos se emplean en cantidades de 0,3 - 1,5 g/l de silicato y 0,15 - 1,0 g/l de agente tensioactivo.

8.- Procedimiento para el tratado final de materiales textiles teñidos y estampados por saponificación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

10 FEB. 1979

Madrid,

HEWTEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

J. M. GOMEZ ASEDO Y BOMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

