



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93-00720**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **25.05.1993**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **26.05.1992 FR 92 06419;**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.06.1999 BOPI nr. **6/1999**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 110261; CBI FR 92-03350;
CBI EP 0488868/1991

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **RHONE-POULENC CHIMIE, COURBEVOIE CEDEX, FR;**

(73) Titular: **RHONE-POULENC CHIMIE, COURBEVOIE CEDEX, FR;**

(72) Inventatori: **BOITTIAUX PATRICK, SAINT MANDE, FR; COUVRET VIRGINIE, PARIS, FR; JOUBERT DANIEL, VINEUIL SAINT FIRMIN, FR;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) **COMPOZIȚIE DETERGENTĂ CONȚINÂND
SILICO-ALUMINAT AMORF**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o compoziție detergentă, cuprinzând cel puțin un silico-aluminat amorf de metal alcalin în calitate de captator al precipitatelor de calciu, carbonat de metal alcalin, de preferință metalul alcalin fiind sodiul, și cel puțin un

inhibitor de creștere cristalină a carbonatului de calciu, carbonatul metalului alcalin fiind prezent îndeosebi în calitate de agent principal de eliminare a calciului ionic.

Revendicări: 17

RO 114631 B1



RO 114631 B1

Invenția se referă la o compoziție detergentă cuprinzând cel puțin un silico-aluminat de metal alcalin, cu rol de captator de precipitate de calciu, un carbonat de metal alcalin și cel puțin un inhibitor al creșterii cristaline a carbonatului de calciu, carbonatul de metal alcalin fiind agentul principal de eliminare a calciului ionic. Această compoziție detergentă poate fi aplicată ca detergent sub formă de pulbere pentru mașinile de spălat țesături sau veselă. O compoziție detergentă trebuie să aibă un efect "dedurizant" asupra apei utilizate pentru spălat. Ea trebuie să elimine calciul și magneziul care sunt prezenți în apă sub formă de săruri solubile și în impuritățile de pe țesături sub formă de complecși, mai mult sau mai puțin solubili. Eliminarea calciului și magneziului se poate face fie prin complexare, fie sub formă de varietăți solubile, fie prin precipitare. În cazul precipitării, aceasta trebuie controlată pentru a se evita depunerile pe țesături sau pe veselă sau pe mașinile de spălat. Se știe că acest control al precipitării se poate obține cu polimeri hidrosolubili, o afinitate pentru calciu și magneziu. Totuși, acest control al precipitării se poate dovedi a fi insuficient și deci nesatisfăcător, acest inconvenient constatându-se mai ales în cazul când compoziția detergentă cuprinde ca agent de eliminare a calciului, carbonatul de sodiu.

Unul din scopurile invenției este de a propune un agent simplu pentru a preveni întâmpina inconvenientul citat mai sus.

Un al doilea scop al invenției este de a realiza o compoziție detergentă al cărei agent principal de eliminare a calciului nu corespunde nici fosfaților nici zeoliților.

Invenția înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, această compoziție cuprinde 2...10 % din cel puțin un silico-aluminat amorf de metal alcalin, 10...30 % carbonat de metal alcalin, metalul alcalin fiind de preferință sodiu, 3...15 % din cel puțin un inhibitor al creșterii cristaline a carbonatului de calciu, 8...30 % agent tensioactiv, procente fiind exprimate în greutate.

Aceste scopuri cât și altele sunt atinse de prezenta invenție, conform căreia, în compoziția detergentă, este inclus silicoaluminatul amorf de metal alcalin, drept captator de precipitate de calciu.

Prin "precipitate de calciu", se înțeleg precipitatele de calciu care sunt obținute prin precipitarea calciului cu un produs prezent în compoziția detergentă. Precipitatele de calciu sunt mai ales obținute prin precipitarea calciului cu carbonatul de metal alcalin, de preferință carbonatul de calciu, prezent în compoziția detergentă. Dar aceste precipitate de calciu se pot obține de asemenea atunci când compoziția detergentă include o cantitate redusă de fosfați cum este tripolifosfatul de sodiu, care sechestrează, în aceste condiții, sub formă insolubilă calciul.

Silico-aluminatul amorf de metal alcalin susceptibil să fie utilizat în calitate de captator al precipitatelor de calciu, conform invenției, este un produs în sine bine cunoscut, și se poate obține prin procedeul general, care constă în a amesteca, de preferință sub agitare, o soluție de silicat a unui metal alcalin și o soluție de aluminat de metal alcalin sau de sulfat de aluminiu, hidroxidul de metal alcalin se poate adăuga de asemenea, acest amestec se gelificază sau de preferință, el este apoi filtrat, spălat, apoi uscat prin orice mijloc în sine cunoscut. Silico-aluminatul amorf de metal alcalin, utilizat de preferință, în compoziția prezentei invenții, are ca formulă generală (1): $xM_2O, yAl_2O_3, zSiO_2, wH_2O$, formulă în care m reprezintă un metal alcalin, de preferință sodiu, x este cuprins între 0, 2 și 2, y este egal cu 1, z este cuprins între 0, 2 și 15 și w aparține numerelor reale pozitive diferite de 0. Mai particularizat, se utilizează silico-aluminatul amorf de formula (1) în care x este cuprins între 0,8 și 1,2, z este cuprins între 8 și 15 și w este cuprins între 0,3 și 9. Se preferă ca silico-aluminatul amorf utilizat, conform invenției, să aibă o capacitate de schimb de calciu superioară

RO 114631 B1

sau egală cu 50 mg de CaCO_3 /g de silico-aluminat anhidru și/sau să aibă o putere absorbantă superioară de 100 ml/100 g, de preferință superioară de 150 ml/100 g (priză "DOP" normă ISO 787/5). Astfel se pot cita cu titlu de exemplu Tioxlex-urile 25 și 28 ® fabricate de Rhône-Poulenc. 50

Invenția se referă la o compoziție detergentă, caracterizată prin aceea că, ea cuprinde cel puțin un silico-aluminat amorf de metal alcalin, carbonat de metal alcalin, de preferință metalul alcalin fiind sodiu, și cel puțin un inhibitor de creștere cristalină a carbonatului de calciu, carbonatul metalului alcalin fiind prezent îndeosebi ca agent principal de eliminare a calciului ionic. Silico-aluminatul amorf de metal alcalin, utilizat în compoziția detergentă, conform invenției, este așa cum a fost definit mai sus și are de preferință, caracteristicile prezentate. 55 60

Carbonatul de metal alcalin este prezent în compoziția detergentă, conform invenției, îndeosebi ca agent principal de eliminare a calciului ionic. Astfel, conform unei variante preferate a invenției, cantitatea minimă de carbonat de metal alcalin, prezent în compoziția detergentă, corespunde la cantitatea necesară pentru a precipita calciul ionic. Mai particularizat, compoziția detergentă este fără fosfați și fără zeoliți. Desigur conform unei alte variante a invenției, compoziția conform invenției poate să cuprindă alți agenți de eliminare a calciului ionic, cum sunt fosfații, mai particularizat tripolifosfații de sodiu sau zeoliții. În aceste compoziții detergente, carbonatul de metal alcalin elimină peste jumătate din calciul prezent, cantitatea totală minimă de acești agenți prezenți în compoziția detergentă este atunci cea necesară pentru a elimina calciu ionic. Carbonatul de metal alcalin poate de asemenea să dea alcalinitate în anumite compoziții detergente. În aceste compoziții, cantitatea de carbonat de metal alcalin corespunde atunci cantității necesare pentru a precipita calciul ionic și pentru a da o leșie cu pH-ul dorit. Acest pH este în general mai mare de 9, de preferință mai mare de 10. Carbonații de metale alcaline utilizați pot să fie cei de calitate curentă. 65 70 75

Se înțelege prin "leșie" soluția apoasă de leșie (compoziție detergentă) prezentă în mașina de spălat, pe parcursul ciclurilor de spălare.

Se înțelege prin "inhibitori de creștere cristalină a carbonatului de calciu" agenții care permit deci stoparea creșterii cristaline de nucleee de carbonat de calciu, fără să împiedice totodată formarea de nucleee. Fără a dori limitarea invenției la o oarecare teorie științifică, prezența acestor inhibitori se manifestă prin dispariția calciului ionic fără precipitare vizibilă atunci când se adaugă carbonat de metal alcalin în apa dură. Acești inhibitori sunt în general polimeri hidrosolubili, eventual biodegradabili. Dar acizii citric, tartric și fosfonic (cum este Dequest[®] comercializat de Monsanto) și sărurile lor sunt de asemenea convenabile. Intre polimerii inhibitori, se pot cita mai ales: acizii poliacrilici, de preferință cu greutatea moleculară cuprinsă între 2000 și 10.000 și sărurile lor, acizii copolimeri acrilici-maleici sau vinilici, de preferință cu greutatea moleculară cuprinsă între 50.000 și 70.000, și sărurile lor, acizii poliaspartici și sărurile lor, biopolimerii poliimidici descriși în cererea de brevet **FR 9 104 566**. Acești biopolimeri prezintă o densitate de încărcare COO^- ce poate să atingă între 0 și $5 \cdot 10^{-4}$ moli/g de polimer, și care pot să capete prin hidroliză în leșie o densitate de sarcină COO^- cel puțin egală cu 10^{-3} moli/g de polimer. Acești inhibitori pot să fie utilizați singuri sau în amestec. În ceea ce urmează și ceea ce prevede, procentajele date sunt procentaje în greutate cu excepția mențiunii contrare. 80 85 90 95

Compoziția detergen, conform invenției, cuprinde de preferință între 2 și 10 % silico-aluminat amorf de metal alcalin, între 10 la 30 % carbonat de metal alcalin și între 3 la 15 % inhibitori de creștere cristalină a carbonatului de calciu, procentele

fiind exprimate în raport cu greutatea respectivei compoziții. Mai particularizat, compoziția de leșie, conform invenției, cuprinde între 2 la 10 % silico-aluminat amorf de metal alcalin, între 15 la 25 % carbonat de metal alcalin și între 3 la 6 % inhibitori de creștere cristalină a carbonatului de calciu. Compoziția detergentă poate fi preparată prin orice mijloc cunoscut. Ea se poate prepara mai ales prin metoda care constă în a introduce constituenții într-o suspensie apoasă (slurry), această soluție fiind apoi uscată prin pulverizare. Compoziția detergentă, conform invenției, cuprinde în mod avantajos silicat de metal alcalin, de preferință silicat de sodiu. Acest silicat poate să fie introdus în soluția apoasă incluzând ceilalți constituenți ai leșiei, pentru a fi apoi pulverizat. Conform unei variante preferate a invenției, carbonatul de metal alcalin și silicatul de metal alcalin sunt sub formă de cogranulate. Astfel, compoziția de leșiere cuprinde silico-aluminat amorf de metal alcalin, inhibitor de creștere cristalină a carbonatului de calciu și cogranulate pe bază de silicat hidratat de metal alcalin și de carbonat de metal alcalin. Aceste cogranulate sunt descrise în cererea de brevet **FR 92-03350** și în **CBI EP 0488868/1991**. Aceste cogranulate sunt îndeosebi caracterizate prin procedeul lor de preparare care constă în : (a) pulverizarea unei soluții apoase pe bază de silicat de metal alcalin sau pe bază de amestec de silicat și de carbonat de metal alcalin pe un pat rulant de particule pe bază de carbonat de metal alcalin sau pe bază de amestec identic silicat-carbonat citat mai sus, ce se plasează într-un dispozitiv rotativ de granulare, viteza de deplasare a particulelor, grosimea patului rulant și debitul soluției pulverizate fiind astfel corelate, încât fiecare particulă să se transforme într-un congranulat plastic, intrând în contact cu alte particule, (b) eventuala uscare a respectivelor cogranulate obținute în (a), aceste etape fiind astfel realizate, încât raportul ponderal apă asociată la silicat/silicat exprimat în stare uscată să rămână mai mare sau egal cu 33/100 și de preferință cu 36/100. De preferință, între etapele (a) și (b), se supun cogranulatele unei operații de densificare. Se înțelege prin apă asociată la silicat, apa din numita soluție apoasă care nu este combinată cu carbonatul, îndeosebi care nu este sub formă cristalină. Conform unei variante a invenției, cogranulatele sunt adăugate în compoziția detergentă prin post-adădire.

Cogranulatele sunt aplicate în compozițiile detergente, conform invenției, pentru mașina de spălat vase în proporție de 3 la 90 % în greutate, de preferință între 3 la 70 % în greutate din numitele compoziții ; cantitățile aplicate în compozițiile detergente pentru mașina de spălat țesături sunt de ordinul 3 la 60 %, de preferință de ordinul 10 la 50 % din greutatea totală a compozițiilor (aceste cantități sunt exprimate în greutate de silicat uscat în raport cu greutatea compoziției). Alături de constituenții compoziției detergente ce face obiectul invenției, poate să fie prezent de asemenea cel puțin un agent tensioactiv în cantitate ce poate să atingă între 8 la 30 %, de preferință de ordinul 10 la 15 % din greutatea numitei compoziții. Printre acești agenți tensioactivi se pot cita:

- agenți tensioactivi anionici de tipul săpunului de metale alcaline (sărurile alcaline ale acizilor grași $C_8 - C_{24}$) sulfonați alcalini (alcooli benzen sulfonați $C_8 - C_{13}$, alcohilsulfonați $C_{12} - C_{16}$), alcoholi grași $C_8 - C_{16}$ oxietilenati și sulfatați, alchilfenoli $C_8 - C_{13}$ oxietilenati și sulfatați, sulfosuccinați alcalini (alcoil-sulfosuccinați $C_{12} - C_{16}$);

- agenți tensioactivi neionici de tip alcoilfenoli $C_8 - C_{12}$ polioxietilați, alcoil alifatici $C_8 - C_{22}$ oxietilați, copolimeri bloc oxid de etilenă-oxid de propilenă, amidele carboxilice eventual polioxietilenat ;

- agenți tensioactivi amfoteri de tip alcoil dimetil-betaine;

- agenți tensioactivi cationici de tip cloruri sau bromuri de alchiltrimetilamoniu, alchildimetiletilamoniu.

RO 114631 B1

Diversi constituenți pot să fie de altfel prezenți în compoziția de leșie ca:

- acidul nitriloacetic până la 10 % aproximativ din greutate totală;
- agenți de albire de tipul perborati, percarbonați, cloroizocianurați, N,N,N'-tetraacetiletildiamină (TAED), până la aproximativ 30 % din greutatea totală a respectivei compoziției detergente; 150
- agenți anti-redepunere, de tip carboximetilceluloză, metilceluloză în cantitate ce poate să atingă aproximativ 5 % în greutate, din greutatea totală a compoziției detergente; 155
- încărcări de tip sulfat de sodiu pentru detergenți sub formă de pulbere în cantități ce pot atinge până la 50 % din greutatea totală a respectivei compoziții.

Exemplele ce urmează ilustrează invenția fără să-i limiteze însă întinderea.

Exemplul 1. *Cinetica sechestrării calciului.* Se determină calciul liber într-o baie de 100 ml apă, cu ajutorul unui electrod specific de calciu ionic (orion^R). Apa are o concentrație de 3 moli/l Ca⁺⁺. La t = 0, 0,1 g materie primă uscată ce interacționează cu calciul din apă este introdusă. În acest exemplu, se introduce carbonat de sodiu singur. 160

Exemplele 2 și 3. Bazat pe același principiu ca în exemplul 1, se adaugă Tixolex^R 25 la carbonatul de sodiu în rapoarte în greutate cu valorile următoare: 165

Tixolex 25^R/ carbonat egal cu 75/25 (exemplul 2).

Tixolex 25^R/ carbonat egal cu 25/75 (exemplul 3).

Tabelul 1 totalizează rezultatele. În acest tabel, concentrațiile sunt exprimate în moli per litru. 170

Exemplul	(Ca ⁺⁺)t = 0	(Ca ⁺⁺)t=100 min	(Ca ⁺⁺)t=300 min
1	3	0,25	0,1
2	3	1,50	0,8
3	3	0,10	0,05

Exemplele 4 și 5. Au fost testate două formulări de detergenți pentru spălarea veselei. 175

Subteza coagulatelor. Sistemul de granulare este constituit dintr-un taler plat cu diametrul de 800 mm și adâncimea de 100 mm. La granulare, viteza de rotație este de ordinul 35 tur/min și înclinația axei de rotație în raport cu orizontala de 55°. 180

Talerul de granulare este alimentat continuu cu un debit de 21.4 kg/h cu o pulbere constituită din particule fine de carbonat de sodiu, ale căror caracteristici principale sunt următoarele: titrul în alcalinitate: 99,6 %; conținutul în apă (în greutate)= 0,12 %; densitate de umplere netasată = 0,56 g/cm³; diametrul mediu = 95 μ; conținutul de insolubile 58 mg/kg. Pe această pulbere în rotație, în talerul de granulare, este pulverizată cu aer la 80°C, o soluție de silicat de sodiu cu un debit de 13,4 l/h la o temperatură de 80°C prin intermediul unei duze bi-fluid, situată la o distanță de 20 cm de fundul granulatorului. Conținutul de materie activă și raportul molar SiO₂/Na₂O al soluției pulverizate sunt respectiv 43 % (în greutate) și 2. Durata de menținere medie a unei particule în taler este de aproximativ 10 la 15 min. Temperatura particulelor la ieșire din taler este cea ambiantă. Granulatele la ieșire din taler sunt introduse într-un tub rotativ cu pereți netezi cu diametrul 500 mm și lungimea 1300 mm și care prezintă o înclinație de ordinul a 5 %. Diafragma de ieșire este astfel reglată, încât timpul mediu de menținere a unei particule să fie de aproximativ 40 min. Viteza de rotație a tamburului (18 tur/min) este aleasă astfel, încât să existe un pat rotativ 195

RO 114631 B1

de particule, care favorizează densificarea acestora din urmă. Granulele astfel obținute sunt uscate în pat fluidizat la o temperatură de ordinul a 80°C (temperatura aerului de fluidizare egală cu 85...90°C) timp de 10 la 15 min. Produsul astfel uscat are următoarele caracteristici: conținutul în carbonat (în greutate) = 65 %; conținutul în silicat (în greutate) = 21 % + 0,5 %; conținutul în apă (în greutate) = 13,5 %; densitate de umplere netasată = 0,90 g/cm³; % în greutate presat la 1 mm = 10,8 %; diametrul mediu = 0,73 mm; % în greutate trecere la 0,2 mm = 6 %; 90 % (în greutate) din produs se dizolvă în 50 s (soluție apoasă de 35 g/l la 20°C); 95 % (în greutate) din produs se dizolvă în 65 s (soluție apoasă 35g/1 la 20°C); grad de alb L = 96,3; rezistența la frecare: 7 %. Granulatele prezintă o excelentă rezistență la depozitare.

Prepararea formulărilor detergente. Cogranulatele sintetizate sunt introduse într-un Lodige MSG^R, în aditivi, pentru a se obține compoziția pentru spălarea de veselă. Compozițiile sunt conținute în tabelul 2. Aceste compoziții sunt testate într-un spălător de veselă MIEL^R al căror dedurizant de apă nu este regenerat; datorită acestui lucru, el generează o apă calcaroasă, prezentând o duritate totală de 30°TH franceză. Cu fiecare compoziție utilizată în proporție de 3 g/l de apă, se procedează la 10 spălări cumulate a plăcilor de sticlă sodo-calcică, inițial perfect curate. Plăcile sunt supuse apoi la o determinare fotometrică cu ajutorul unui aparat GARDNER. Se măsoară cantitatea totală de lumină L, reflectată de eșantion (sistem de măsurare Lab).

Tabelul 2

Exemple	4	5
Cogranulate	54%	49%
Tioxlex 25 ^R	5%	10%
Citrat de sodiu	25%	25%
Perborat monohidrat	11%	11%
TAED	2%	2%
Enzime	1%	1%
Surfactanți	2%	2%
L	55	20

O compoziție fără Tioxlex a fost de asemenea testată (59% cogranulate, restul identic cu formulările din exemplele 4 și 5), L obținut este de 63.

Exemplele 6, 7, 8 și 9. Au fost testate formulări detergente pentru spălutul de rufe. Compozițiile lor sunt prezentate în tabelul 3. În cazul în care formularea detergentă cuprinde cogranulate, aceste cogranulate sunt cele descrise în exemplele 4 și 5 și sunt introduse prin amestecare în stare uscată la aditivi pentru a se obține compozițiile pentru spălătorul de rufe. Silicatul de sodiu indicat în tabelul 3 are raportul molar SiO₂/Na₂O egal cu 2, și extractul uscat 80 %.

Test de performanță de antidepunere. Acest test a fost realizat pe o mașină cu tambur SCHULTESS SUPER 6 DE LUX^R. Condițiile de încercare sunt următoarele:

- ciclu utilizat: 60°C;
- durata totală a ciclului = 65 min: fără prespălare;
- numărul de cicluri: 25 spălări cumulate;
- duritatea apei: 21,2 g hidrotimetrice franceze;
- țesătură test utilizată : bandă martor corespunzând exact specificațiilor dezvoltate

RO 114631 B1

tate în noma NFT 73.600;

- șarjă de rufe: 3 kg prosoape flaușate (eponi) bumbac 100 %;
- doză de leșie : 5 g/l.

Se usucă eprivele care au fost supuse la 25 spălări : se cântăresc și se calci-
nează la 900°C. Se determină procentul în greutate a cenușilor în raport cu greutatea
inițială a apeuvetelor (= "Depuneri" în tabelul 3).

Exemplul 10. Se aplică același principiu ca în exemplele 6, 7, 8 și 9, se
adaugă Tioxlex 25 la formularea din exemplul comparativ 9 (a se vedea compoziția în
tabelul 3).

Rezultatele testului acestor ultime cinci exemple sunt prezentate în tabelul 3.

Exemple	6	7	8	9	10
ZEOLIT 4A	25				
SILICAT DE SODIU	6				
CARBONAT DE SODIU	12				
COGRANULE		45	45	40	40
SOKALAN CP5	5		5	5	5
CITRAT DE SODIU				5	5
TIXOLEX 25					5
SULFAT DE SODIU	7	10	5	5	
PERBORAT MONOHIDRAT	15	15	15	15	15
TAED	5	5	5	5	5
LAB R (80 %)	10	10	10	10	10
CEMULSOR R (DB618, LA40, LA90)	8	8	8	8	8
MAGILEX 120 R	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
ENZIME	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TINOPAL SMSX și SOP R	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
SILICON PUDRĂ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CARBOXIMETILCELULOZĂ	2	2	2	2	2
DEPUNERI	1,56	6,03	3,66	3,22	1,8

Revendicări

1. Compoziție detergentă conținând silico-aluminat amorf, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde 2...10 % din cel puțin un silico-aluminat amorf de metal alcalin, 10...30 % carbonat de metal alcalin, metalul alcalin fiind de preferință sodiul, 3...15 % din cel puțin un inhibitor al creșterii cristaline a carbonatului de calciu, 8...30 % agent tensioactiv, procente fiind exprimate în greutate.

2. Compoziție detergentă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea**

RO 114631 B1

că, cuprinde, de preferință 2...10 % din cel puțin un silico-aluminat amorf de metal alcalin, 15...25 % din cel puțin un silico-aluminat amorf de metal alcalin, 15...25 % carbonat de metal alcalin, metalul alcalin fiind de preferință sodiu, 3...6 % din cel puțin un inhibitor al creșterii cristaline a carbonatului de calciu, 10...15 % agent tensioactiv, procente fiind exprimate în greutate.

3. Compoziție detergentă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, silico-aluminatul amorf de metal alcalin are rol de captator al precipitatelor de calciu rezultate prin precipitarea calciului cu carbonatul de metal alcalin, de preferință carbonatul de sodiu, care este prezent în formularea compoziției detergente cu rol principal pentru eliminarea calciului ionic din soluția leșioasă de spălare.

4. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizată prin aceea că**, silico-aluminatul are formula generală $xM_2O.yAl_2O_3.zSiO_2.wH_2O$, în care M reprezintă un metal alcalin, de preferință sodiu, x este un număr cuprins între 0,2 și 2, y este un număr egal cu 1, z este un număr cuprins între 0,2 și 15, w aparține și-ului de numere reale pozitive, diferite de 0.

5. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, **caracterizată prin aceea că**, cei trei indici din formula generală a silico-aluminatului amorf, prezent în formularea detergentului, au de preferință următoarele valori: x este cuprins între 0,8 și 1,2; y este egal cu 1, z este cuprins între 8 și 15, iar w este cuprins între 0,3 și 9.

6. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2, 4 și 5, **caracterizată prin aceea că**, silico-aluminatul amorf de metal alcalin, inclus în formularea detergentului, are o capacitate de schimb de calciu egală cu sau mai mare de 50 mg $CaCO_3$ /g silico-aluminat anhidru și/sau are o putere de absorbție superioară față de 100 ml/100 g, de preferință superioară față de 150 ml/100 g, de preferință superioară față de 150 ml/100 g.

7. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1...6, **caracterizată prin aceea că**, formularea detergentă nu conține fosfat și zeolit.

8. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, inhibitorul de creștere cristalină a carbonatului de calciu prezent în formularea detergentului în proporție de 3...15 %, de preferință 3...6 % în greutate, este ales din grupul constând din acidul citric, acidul tartric, acidul fosfonic și sărurile acestora, acizii poliacrilici, de preferință cu greutatea moleculară cuprinsă între 2000 și 10.000 și sărurile acestora, acizii copolimeri acrilici-maleici sau vinilici, de preferință cu greutate moleculară cuprinsă între 50.000 și 70.000 și sărurile lor, acizii poliaspartici și sărurile acestora, biopolimeri de poliimide de până la $5 \cdot 10^{-4}$ moli/g de polimer și susceptibil să obțină prin hidroliză în soluție leșioasă o densitate de sarcină COO^- de cel puțin 10^{-3} moli/g de polimer singur sau în amestec.

9. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde în mod avantajos și silicat hidratat de metal alcalin, de preferință silicat de sodiu, care poate fi introdus în soluția apoasă de detergent incluzând ceilalți componenți ai leșiei detergente, pentru a fi apoi copulverizat.

10. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2 și 9, **caracterizată prin aceea că**, conform unei variante preferate de realizare a formulării detergentului, carbonatul de metal alcalin și silicatul de metal alcalin sunt sub formă de cogranulate.

11. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2, 9 și 10, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde silico-aluminat amorf, inhibitor de creștere cristalină a carbonatului de calciu și a cogranulatelor sferice pe bază de carbonat de metal alcalin

- și de silicat de metal alcalin, de preferință sodiu. 330
12. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2, 9, 10 și 11 **caracterizată prin aceea că**, atunci când este utilizată pentru mașina de spălat vase, cogranulatele de carbonat și silicat de metal alcalin sunt prezente în compoziția detergentă în proporții de 3...90 % în greutate, de preferință 3...79 % în greutate.
13. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1, 2, 9, 10 și 11, **caracterizată prin aceea că**, atunci când este utilizată pentru spălat țesături, cogranulatele de carbonat și silicat de metal alcalin sunt prezente, în compoziția detergentă, în proporție de 3...60 % în greutate, de preferință 10...50 % în greutate. 335
14. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, agentul tensioactiv, conținut în formularea acestei compoziții, poate fi agent tensioactiv anionic, ales din grupul constând din săruri de metale alcaline ale acizilor grași de tip săpun, cum ar fi sărurile alcaline ale acizilor grași $C_8 - C_{24}$; sulfonați alcalini, ca de exemplu alchilbensensulfonații $C_8 - C_{13}$, alcoilulfonații $C_{12} - C_{16}$; alcooli grași $C_6 - C_{16}$ oxietilenati și sulfatați; alchilfenoli $C_8 - C_{13}$ oxietilenati și sulfatați; sulfosuccinați alcalini, cum ar fi alcoil-sulfosuccinați $C_{12} - C_{16}$. 340
15. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, agentul tensioactiv, conținut în formularea acestei compoziții, poate fi agent tensioactiv neionic, ales din grupul constând din: alcoilfenoli $C_6 - C_{12}$ polioxietilenati, alcooli alifatici $C_8 - C_{22}$ oxietilenati, bloccopolimeri oxid de etilenă-oxid de propilenă, amide carboxilice, eventual polioxietilenate. 345
16. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, agentul tensioactiv, conținut în formularea acestei compoziții, poate fi agent tensioactiv amfoter, ca de exemplu alcoil-dimetil-betaïnele, sau poate fi un agent tensioactiv cationic, ales din grupul constând din cloruri sau bromuri de alchiltrimetilamoniu, alchil-dimetiletilamoniu. 350
17. Compoziție detergentă, conform revendicărilor 1...16, **caracterizată prin aceea că**, în formularea compoziției sub formă de leșie, pot fi cuprinși diferiți componenți ca: până la aproximativ 10 % în greutate acid nitriloacetic, până la aproximativ 30 % în greutate agenți de albire, cum sunt perboratii, percarboratii, cloroizocianurații, N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina (TAED), aproximativ 5 % în greutate agenți anti-redepunere, cum este carboximetilceluloza. 360

Președintele comisiei de examinare : **chim. Hăulică Mariela**
 Examinator : **fiz. Coliu Elena**

