

144244

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE  
PATENTE DE INVENCION  
EN  
ESPAÑA

Int. Cl.: C11D, C02B

por veinte años

a favor de J.M. Huber Corporation

con domicilio en Thornall Street, City of Locust, State of New Jersey  
de nacionalidad Norteamericana

por "METODO DE PRODUCCION DE UN PIGMENTO DE ALUMINO-SILICATO SOBICO AMORFO SINTETICO".

de la que es inventor, Lloyd Eugene Williams y Robert Kenneth Mays

Reivindicando prioridad de la Patente depositada en EE.UU. el 8 de Noviembre de 1974 n° 522,375 y de la Patente depositada en EE.UU. con fecha 10 de Octubre de 1975

POOR  
QUALITY

### EXTRACTO DEL INVENTO

Un método para producir ciertos aluminosilicatos metálicos, precipitados en solución alcalina, amorfos y finamente divididos con propiedades de intercambio de 5 iones. Los productos de este invento se fabrican mezclando y precipitando, en determinadas condiciones controladas, soluciones acuosas diluidas de un silicato metálico alcalino y un aluminato metálico alcalino. Las variables importantes de este proceso comprenden la 10 composición química y la concentración de los agentes reactivos, las temperaturas de precipitación, y el pH, la secuencia y el grado de adición de los reactivos químicos y la intensidad de la mezcla durante la precipitación. Los productos amorfos de este invento tienen 15 capacidades de intercambio básico y de intercambio de iones igual a y/o superior a los intercambiadores básicos zeolíticos conocidos o adsorbentes cristalinos, y éstos son los que se pueden utilizar para el ablandamiento del agua. También se describe en este invento su uso 20 en los detergentes.

### REFERENCIAS A SOLICITUDES DE PATENTE RELACIONADAS

Esta solicitud es continuación en parte de la Patente estadounidense número 522.375, presentada el 8 de Noviembre de 1974.

### PRINCIPIOS DEL INVENTO

#### Ámbito del Invento

El presente invento se refiere a aluminosilicatos sintéticos amorfos y precipitados y, de forma más particular, a la producción de aluminosilicatos ácidos amorfos con propiedades de intercambio de iones o de base, 30

más perfectas.

Las técnicas anteriores conocidas

Los materiales intercambiables de cationes y su utilización son bien conocidos por el expertos en el arte de los ablandadores del agua. Aunque se sabe que hay muchos productos que poseen tales propiedades, en general, una clase, particularmente apropiada o idónea, de intercambiadores de iones son las llamadas zeolitas, las cuales se producen en estado natural, dentro de la naturaleza o se pueden fabricar sintéticamente. Las zeolitas de aluminosilicato cristalino consisten de forma estructural y básicamente en un armazón tridimensional de tetrahedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$ . Los ejemplos específicos de zeolitas sintéticas, los métodos para su producción, así como su utilización como intercambiadores de iones, absorbentes y similares se describen en las patentes estadounidenses 2.882.243, 3.008.803, 2.962.355, 2.996.358, 3.0101.789, 3.012.853 y 3.130.007. Otros materiales de intercambio de base conocidos son los gels de intercambio de base los cuales consisten en productos granulares elaborados por medio de la reacción de los compuestos de silicato sódico y aluminio. Estos productos se han utilizado, hasta cierto grado, para el ablandamiento del agua a gran escala con el fin de separar el calcio y el magnesio del agua y se pueden regenerar haciendo pasar una solución de NaCl por un lecho filtrante de los gránulos duros. A este respecto se pueden ver las patentes estadounidenses números 1.586.764, 1.717.777, 1.848.127 y la patente inglesa 177.746.

En los últimos años se ha preparado una serie de

pigmentos de aluminosilicato sódico, precipitados, amorfos y sintéticos, fabricado y vendido bajo la marca comercial "Zeolox". Los ejemplos de estos productos y los métodos para su preparación se describen en las patentes estadounidenses 2,739.073 y 2.848.346. Se ha comprobado que tales pigmentos son útiles dentro de una amplia gama de aplicaciones tales como rellenos y pigmentos de refuerzo para los compuestos de caucho, plásticos, papel y composiciones de revestimiento o satinado del papel, pinturas, adhesivos, etc. Aunque se ha descubierto que tales pigmentos de aluminosilicato sódico amorfo son útiles en tales aplicaciones, su utilización como producto de intercambio de base o de iones se ha considerado hasta el presente como poco práctico debido a sus bajas capacidades de intercambio.

#### RESUMEN DEL INVENTO

En resumen el presente invento se refiere a la producción de aluminosilicatos sódicos amorfos sintéticos que tienen unas mayores propiedades o características de intercambio de base o de iones. Tal y como brevemente se ha observado antes, aunque los pigmentos de iones de aluminosilicato amorfo (según se describe en la patente estadounidense 2.739.073) se sabe que poseen capacidades de intercambio de iones, los productos de este invento son superiores a ellos hasta el punto de que poseen un aumento desde aproximadamente dos a cinco veces de capacidad de intercambio de iones sobre los pigmentos amorfos ya conocidos y son iguales o superiores a los materiales cristalinos, tal como son las anteriores descritas zeolitas.

En su aspecto más amplio, los productos amorfos de gran intercambio de iones, del presente invento, se producen mezclando y precipitando, bajo determinadas condiciones controladas, soluciones acuosas diluidas de un silicato metálico alcalino, tal como es el silicato sódico y un aluminato metálico alcalino, tal como puede ser el aluminato sódico. Tal y como se utiliza en esta Memoria, el término metal alcalino se refiere a los metales del grupo Ia los cuales comprenden el potasio, sodio, el litio, el cesio y el rubidio. Por motivos de comodidad o conveniencia, de aquí en adelante se hará alusión al sodio.

El proceso de este invento comprende unas condiciones de precipitación cuidadosamente controladas y como tal se encuentra en contraste directo con la conocida cristalización, digestión, y/o técnicas de gelación o congelación. Entre las condiciones críticas de precipitación se incluyen la composición química y la concentración de los reactivos químicos, la temperatura de precipitación, y el pH, la secuencia y el grado de adición de los reactivos químicos y la intensidad del mezclado durante la precipitación. En lo que respecta a la composición de los reactivos químicos, el silicato metálico alcalino debe tener una relación molar  $SiO_2/M_2O$  de desde 1 a 4, en la que M es un metal alcalino. La composición y concentración del aluminato, según se expondrá con más detalles más adelante, se deben controlar con el fin de mantener la solubilidad y estabilidad máximas. La temperatura de precipitación debe estar comprendida dentro del orden de desde 15 a 70°C y, preferiblemente, desde

20 a 40°C. El pH de la masa de precipitación se debe mantener por encima de aproximadamente 10,5. En la práctica de este invento resulta crítica la secuencia de la adición de los reactivos químicos hasta el grado de que estos reactivos no se pueden mezclar sencillamente, como ocurre en los procesos conocidos de la cristalización, digestión o legado y gelación o congelación, sino que se debe mezclar de tal manera que las proporciones de las especies iónicas reactivas individuales dentro del área de la reacción o zona de reacción tengan una gama de concentración predeterminada.

Según se ha indicado, los productos de este invento tienen capacidades altas y aumentadas de intercambio de iones. Como tales resultan, en particular, idóneos para su utilización en el ablandamiento del agua y en los detergentes. A este respecto, entre las ventajas adicionales de estos nuevos productos se incluyen un mayor aumento de volumen (producto más ligero), acondicionamiento del producto acabado por anti-costra y anti-algutinación, menos deposición o atrapamiento de estos productos en los tejidos, mayor cualidad de absorción para los agentes superficieactivos no iónicos y una mejor suspensión en las aguas de transporte (menos sedimentación).

Por consiguiente uno de los objetos generales del presente invento consiste en proporcionar un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo, nuevo y moderno; con mayores propiedades de intercambio de base o de iones y;

Un objeto adicional consiste en proporcionar o facilitar un método para la precipitación de aluminosilicatos amorfos de intercambio de iones mediante la reacción de

silicatos metálicos alcalinos y aluminatos metálicos alcalinos, en determinadas condiciones de proceso controladas.

Otro objeto del presente invento consiste en facilitar un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo para su utilización en el ablandamiento del agua y que además tenga utilidad para su aplicación en los detergentes.

La manera mediante la cual se consiguen los objetos anteriores y otras finalidades se comprenderá mejor teniendo a la vista la descripción detallada que sigue a continuación y los dibujos adjuntos, los cuales forman parte de esta Memoria, y, en los mismos:

Las figuras 1, 2 y 5 son microfotografías de intercambiadores de aluminosilicato cristalinos zeolíticos conocidos y producidos según las enseñanzas de la patente estadounidense 2.882.243.

Las figuras 3, 4 y 6 son microfotografías de los aluminosilicatos amorfos precipitados y producidos según la práctica del presente invento.

DESCRIPCION DE LA (S) MODALIDAD(ES) PREFERENTE(S)

Según se ha indicado anteriormente, el presente invento se refiere a la producción de pigmentos aluminosilicatos sódicos amorfos con características aumentadas de intercambio de base o iones. En la práctica de este invento el producto amorfo de alto intercambio de iones se produce preparando una solución acuosa de un silicato metálico alcalino e introduciendo primero esta solución en un reactor o recipiente equipado con mecanismos o medios de agitación. También se deben instalar medios de calentamiento tal como puede ser una cámara de vapor. El

silicato debe ser tal que tenga una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$  de desde 1 a 4, en la cual la X es un metal alcalino, La solución de silicato alcalino así utilizada debe ser de una concentración molar de 4 o menor.

5 A continuación se introduce lentamente una solución diluida de un aluminato metálico alcalino, tal como puede ser al aluminato sódico (si se hubiera antes empleado el silicato sódico), dentro de la solución del silicato. Antes de esta introducción la solución del silicato se  
10 calienta hasta una temperatura comprendida entre, aproximadamente, los 15 y los 70°C. Esta temperatura se mantiene durante la precipitación. La concentración de la solución de aluminato debe ser de 2 moles o inferior y, preferiblemente, de poco más o menos 1 molar. El  
15 aluminato debe tener una relación molar  $\text{X}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (en la que X es el metal alcalino) desde, aproximadamente 1 a poco más o menos 6. En la modalidad preferente la relación molar  $\text{X}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  debe ser de 1,2 a 1,8 para obtener la solubilidad y estabilidad máximas. En cualquier caso,  
20 el pH de la masa de la reacción se debe mantener por encima de aproximadamente 10,5 durante la precipitación y, de modo preferible, por encima del orden de desde aproximadamente 11 a 13,5. Durante todo el período de la reacción se debe mantener un intensidad de mezclado alta,  
25 siendo ésto, en particular importante durante la adición de la solución de aluminato diluido.

Al completarse el procedimiento de la reacción el pigmento precipitado se separa habitualmente del líquido de la reacción mediante filtración, pero también se  
30 pueden utilizar otros medios de separación tales como el

centrifugado. Por regla general, resulta deseable lavar el pigmento recién separado, con agua con el fin de eliminar las sales y productos similares solubles en agua, después de lo cual se puede secar para obtener  
5 una masa friable o desmenuzable la cual se desintegra, fácilmente, en un polvo fino. La temperatura de secado empleado sobre el pigmento precipitado es un factor importante, ya que el secado excesivo de este pigmento puede reducir o disminuir su capacidad de intercambio.

10 Aún cuando se acaba de describir con detalle una modalidad preferente de este invento, esta descripción no está destinada a limitar el invento a las formas y modalidades que aquí se describen. La descripción presente se debe reconocer como mera ilustración en lugar  
15 de tener un carácter restrictivo, ya que es evidente para los expertos en el arte que este invento no queda así limitado, Por consiguiente se declara que todos los cambios y modificaciones de los ejemplos y modalidades específicas de este invento y que en esta Memoria se  
20 describen son solamente con fines ilustrativos, los cuales no constituyen desviaciones del espíritu y alcance de este invento el cual queda definido por las reivindicaciones adjuntas.

Según se ha indicado, según este invento se pueden  
25 utilizar los silicatos sódicos solubles en el agua y los silicatos potásicos, pero, naturalmente son preferibles los silicatos sódicos, mucho más económicos, ya que resultan eficaces en composiciones en las cuales la relación entre el  $\text{SiO}_2$  y el óxido de metal alcalino es desde  
30 i hasta aproximadamente 4, incluyendo los silicatos alca

linos corrientes que varían desde el metasilicato  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  hasta el cristal soluble con una composición de aproximadamente  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$ . El empleo de un silicato que tenga una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de desde 2,2 a 2,8 es preferible. Los aluminatos que se pueden emplear se pueden conseguir en el comercio y son bien conocidos en esta materia estando descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense 2,882.243 o se pueden preparar mediante reacción del óxido de metal alcalino con óxidos o hidróxidos reactivos de aluminio.

Los productos de este invento se pueden caracterizar porque tienen una composición química típica de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0-3,8 \text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  en la que X pueden tener los valores de 2,5 a 6. Las partículas primarias de este recién descubierto producto son esféricas y por regla general varían entre los 400 y los 500 Å. Estas partículas primarias aumentan por concreción en conglomerados o aglomerados estables de formas y tamaños irregulares. Estos aglomerados se pueden describir diciendo que son similares en su forma a "racimos de uvas" y sus tamaños varían desde los 2000 a los 5000 Å. Estos aglomerados tienden a formar aglomerados de estructura suelta los cuales se pueden dispersar o desmenuzarse fácilmente por medio de fuerzas mecánicas.

Según se ha observado anteriormente, los procesos para generar estos productos se pueden describir diciendo que son precipitaciones cuidadosamente controladas, en contraste con los procesos de cristalización o digestión que están asociados con la preparación de los productos cristalinos.

Las diferencias que sirven para distinguir las propiedades físicas de los diversos productos se ilustran en la Tabla I y las similitudes de rendimiento o comportamiento resultan fácilmente evidentes por los datos que se representan en la Tabla II.

5

La utilidad de estos productos como agentes de ablandamiento del agua donde sus propiedades de intercambio de base resultan evidentes, se puede evaluar por medio de los métodos bien conocidos correspondientes a la capacidad de intercambio del calcio y al grado de intercambio. Para aplicaciones comerciales estos productos deben ser capaces de intercambiar como mínimo 250 miligramos de  $\text{CaCO}_3$ / gramo en las condiciones de prueba y deben ser capaces de descongestionar un agua dura de 4,7 gramos/galón (dureza del calcio) hasta 2,0 gramos/galón en 1 minuto y hasta 1 gramo/galón en 10 minutos. En esta última prueba el intercambiador de base se añade a un nivel del 0,06% a un agua dura mezclada de Ca-Mg con una dureza de 7,0 gramos/galón. Los resultados que se expresan en la Tabla II demuestran que los productos amorfos y semicristalinos se pueden comparar de forma favorables con los productos cristalinos en cuanto al rendimiento.

10

15

20

La Tabla III indica que el secado excesivo de los pigmentos de los Ejemplos I y II hace disminuir la capacidad de agotamiento e intercambio de estos materiales. El porcentaje de LOI incluye el  $\text{H}_2\text{O}$  aglutinada más cualquier humedad que tenga el pigmento.

25

En la Tabla IV se ilustran o indican las propiedades de los productos de los Ejemplos III y IV. El efecto del secado del pigmento en relación con su capacidad de

30

intercambio se demuestra empleando el producto del Ejemplo IV en forma de pastel o pastilla en húmedo.

ZAE (A.X)

PROPIEDADES FISICAS

Zeolita A (Pat. USA 2.882.423) Ejemplo I

100 Amorfo

Zeolita A (Pat. USA 2.882.423) Ejemplo II

Amorfo

PROPIEDADES QUIMICAS

Zeolita A (Pat. USA 2.882.423)

20,9

Producto del Ejemplo II

Amorfo

Producto del Ejemplo I

Amorfo

Zeolita A (Pat. USA 2.882.423)

20,9

Producto del Ejemplo I

Amorfo

Producto del Ejemplo II

Amorfo

% de

H<sub>2</sub>O %

19,2

19,1

17,7

26,7

35,8

101,1

2,28

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

40,9

99,7

99,5

2,54

14,2

25,4

26,4

39,5

99,5

2,74

- 1 -

**TABLA I**

PROPIEDADES FISICAS				
	Zeolita A (Pat. USA 2.882.423)	Producto del Ejemplo I	Producto Ejempl.	
5	% de Forma cristalina por difrac- ción fr ba- yos X	100	Amorfo	Amorfo
10	Area superficial BET $m^2/g$	3	96	90
	Absorción de aceite cc/100 g	25	149	145
15	Densidad de colada libras/pie <sup>3</sup>	19,5	9,2	9
	Densidad de empaque- tado, lbs/pie <sup>3</sup>	34,7	18,4	17
	Intrusión de mercurio, cc/g	1,03	2,83	2
20	1% pH	11,0	10,6	10
	% de alcalinidad (% Na <sub>2</sub> O)	1,2	0,2	0
	Tamaño particular MSA, % en peso menos tamaño (u)			
25	10%	3,5	1,4	1
	20%	5,0	2,6	2
	30%	6,4	3,5	3
	40%	7,3	5,0	4
	50%	7,9	6,4	6
30	60%	8,4	8,0	7

TABLE X

PROPIEDADES QUIMICAS

Producto del Ejemplo II	% de	Zeolita A (Pat. USA 2.882.423)	Producto del Ejemplo I	Producto del Ejemplo II
Amorfo	H <sub>2</sub> O %	20,9	19,2	19,1
90	Na <sub>2</sub> O %	17,7	14,2	14,5
145	% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,7	25,4	26,4
9,0	% de SiO <sub>2</sub>	35,8	40,9	39,5
17,8	Total	101,1	99,7	99,5
2,89 10,7	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,28	2,74	2,54
0,2				
1,3				
2,4				
3,4				
4,7				
6,0				
7,3				

9,0  
11,0  
13,5

9,8  
12,0  
15,5

9,0  
10,4  
22,0

70%  
80%  
90%

70%	9,0	9,8	9,
80%	10,4	12,0	11,
90%	22,0	15,5	13,

9,0

11,0

13,5

Tabla II

PROPIEDADES DEL RENDIMIENTO

	Espec. Mínima	Zeolita A	Producto del Ejemplo I	Produc del Ej. II	
5	Capacidad de intercambio del Ca	250	261	282	280
	Grado de Agotamiento del Ca, Dureza Ca Residual (g/galón)				
	1 minuto	menos de 2,0	0,41	0,73	0,90
	10 minutos	menos de 1,0	0,1	0,22	0,20

10

Tabla III

Producto del Ejemplo I

	% LOI	CaCO <sub>3</sub> Capacidad de intercambio mg/g de pigmento	Grados del agotamiento del Ca Dureza Ca Residual (granos/ galón)	
			1 minuto	10 minutos
15	19,2	271	0,62	0,13
	8,0	192	1,2	0,74
	1,4	141	2,4	1,6

Producto del Ejemplo II

20	19,1	293	1,0	0,16
	8,4	200	1,4	0,88
	1,4	133	3,7	3,0

TABLA IV

propiedades de los ejemplos III y IV

Ejemplo III      Ejemplo IV

Ejemplo IV (en forma de pastel en h. dmedo. sin secar)

Amorfo

Amorfo

Amorfo

Forma A % Cristalino  
por difracción rayos X

102

105

145

148

2,70

2,49

Amorfo

202

234

Capacidad de intercambio  
de Ca, mg CaCO<sub>3</sub>/gramo

350-400

Grado de agotamiento  
del Ca, dureza resi-  
dual Ca (g/galon

1 minuto

2,6

0,27

10 minutos

19,21

18,5

% LOI (H<sub>2</sub>O)

0,85

0,11

25,30

36,13

8,39

% Na<sub>2</sub>O

25,30

36,13

98,69

2,43

8,39

% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

25,30

36,13

98,69

2,43

8,39

% SiO<sub>2</sub>

25,30

36,13

98,69

2,43

8,39

Total

98,69

36,13

98,69

2,43

8,39

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2,43

36,13

98,69

2,43

8,39

**TABLA IV**  
**propiedades de los ejemplos III y IV**

	<u>Ejemplo III</u>	<u>Ejemplo IV</u>	<u>Eje:</u>
5			
Forma A % Cristalino			
por difracción rayos X	Amorfo	Amorfo	
Area Superficial BET,			
$m^2/g$	102	105	
Absorción de aceite,			
cc/100 gramos	145	148	
10			
Intrusión de mercurio			
cc/gramo	2,70	2,49	
Capacidad de intercambio			
de Ca, mg $CaCO_3$ /gramo	202	234	
Grado de agotamiento			
15 del Ca, dureza resi-			
dual Ca (g/galon			
1 minuto	2,6	0,85	
10 minutos	0,27	0,11	
% LOI ( $H_2O$ )	20,5	19,21	
20 % $Na_2O$		18,5	
% $Al_2O_3$		25,30	
% $SiO_2$		36,13	
Total		98,69	
$SiO_2/Al_2O_3$		2,43	

Ejemplo IV (en forma de pastel en h húmedo. sin secar)

Amorfo

350-400

8,39

Las ventajas adicionales de estos productos son un volumen mayor (producto más ligero), el acondicionamiento del producto acabado por antisedimentación, menos deposición o atrapamiento de estos productos en los tejidos, mayor absorción para los agentes superficieactivos no iónicos y una mejor suspensión en las aguas de transportes (menos sedimentación).

Tal y como antes se ha indicado con brevedad, los silicatos amorfos de gran intercambio de iones, únicos, del presente invento tienen una utilidad particular para su empleo en las composiciones de detergentes líquidos o secos o para los compuestos de limpieza. A ESTE respecto los silicatos del presente invento se pueden utilizar con cualquiera de las clases de detergentes convenciones, es decir, compuestos aniónicos sintéticos no jabonosos, no iónicos, y/o compuestos anfotéricos de superficie activa, los cuales son idóneos para agentes limpiadores. Los compuestos aniónicos de superficie activa se pueden describir en términos generales diciendo que son compuestos químicos que contienen grupos hidrofílicos o liofílicos en su estructura molecular y que se ionizan dentro de un medio acuoso para dar aniones que contengan el grupo liofílico. En tales compuestos se incluyen los hidrocarburos sulfatados o sulfonados alquílicos, de arilo y alquil-arilo, y las sales metálicas alcalinas de los mismos, por ejemplo, sales sódicas de alquilosulfatos de cadena larga, sales sódicas de ácidos alquilonaftalensulfónicos, sales sódicas de abietenos sulfonados, sales sódicas de ácidos alquilobencenosulfónicos, y en particular, aquellas en las que el grupo alquilo contenga de 8 a 24 átomos de car-

bono; sales sódicas de aceites minerales sulfonatados y sales sódicas de los esteres del ácido sulfosuccínico tales como el dioctilsulfosuccinato sódico.

Dentro de los agentes superficieactivos aniónicos más eficaces se incluyen los ácidos superiores alquilarsulfónicos y sus sales alcalimetálicas y metálicas alcalinotérreas como por ejemplo el sulfonato sódico de dodecil benceno, el tridecilsulfonato sódico, el sulfato magnésico de dodecil benceno, el sulfonato potásico de tetradecil benceno, el sulfonato amónico de dodecil tolueno, el sulfonato de litio de pentadecil benceno, el sulfonato de dioctilbenceno sódico, el disulfonato de dodecil benceno disódico, el disulfonato de di-isopropilnaftalen disódico, y similares, así como también las sales metálicas alcalinas de esteres de alcoholes grasos de los ácidos sulfúrico y sulfónico, las sales alcalinometálicas de los esteres de alquilarilo (ácido sulfotiótico) y el ácido alquilotiosulfúrico.

Los compuestos superficieactivos no iónicos se pueden describir ampliamente como compuestos que no ionizan pero que habitualmente adquieren características hidrofílicas de una cadena lateral oxigenada, tal como el polioxistileno, mientras que la parte lipofílica de la molécula puede proceder de ácidos grasos fenoles, alcoholes, amidas o aminas. Ejemplos de agentes superficieactivos no iónicos incluyen los productos formados por la condensación de uno o más óxidos de alquilenos de 2 a 4 átomos de carbono, tales como son el óxido de etileno o el óxido de propileno, y de forma preferente el óxido de etileno solo o con otros óxidos de alquilenos, con un compuesto re-

lativamente hidrófobo tal como puede ser un alcohol graso, ácido graso, esteroi, o glicérido graso, una amina grasa, una amina de arilo, un mercaptan graso, aceite de resina líquida, et. Los agentes superficieactivos no iónicos tambien pueden incluir los productos producidos por medio de la condensación de una o más aminas de alquiloalcohol, relativamente inferiores (tales como la metanolamina, etanolamina, propanolamina, etc) con un ácido graso tal como el ácido láurico, el ácido cetílico, ácido graso de resina líquida, ácido abiético, etc., para producir la amida correspondiente.

Los agentes superficieactivos no iónicos, particularmente, ventajosos son los productos de la condensación de un compuesto hidrófobo que tenga como mínimo un átomo de hidrogeno activo y un oxido de alquileo inferior )por ejemplo el producto de la condensación de un alcohol alifático que contenga de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono) y desde unas 3 a unas 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, o el producto de la concensación de un fenol alquílico que contenga desde aproximadamente 8 hasta unos 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde unas 3 hasta aproximadamente unas 30 moles de óxido de etileno por mol de fenol alquílico. Entre otros detergentes no iónicos se incluyen los productos de la condensación o el óxido de etileno con un compuesto hidrófobo formado por la condensación del óxido de propileno con propilenglicol.

Los compuestos superficieactivos anfóteros se pueden describir en términos generales diciendo que son compuestos que tienen grupos tanto aniónicos como catiónicos

dentro de la misma molécula. Tales compuestos se pueden agrupar en clases correspondiendo o según la naturaleza del grupo formador aniónico, los cuales habitualmente carboxi, sulfo y sulfato. Entre los ejemplos de tales  
5 compuestos químicos se incluyen el propionato N-coco beta amino sódico, el dipropionato N-sebáceo beta amino sódico, el iminodipropionato N-lauril beta sódico.

Otros ejemplos típicos de estas categorías de agentes superficieactivos aniónicos, no iónicos y/o anfóteros se describen en el artículo de Perry y Schwartz "Agentes Superficieactivos", Editores Interciencia, New York (1949) y el Diario de la Sociedad Americana de Químicos de Aceite, Volumen 34, Número 4, Páginas 170 a la 216 (abril de 1957) que aquí se incorporan como referencia.  
10  
15

La cantidad de silicatos de intercambio necesaria para utilizarse con el compuesto superficieactivo puede variar según el uso final, el tipo de activo empleado, el pH y las condiciones y factores similares. La relación activo/intercambio ideal depende del agente superficieactivo (activo) empleado y del uso o empleo final para el cual se destina la composición detergente, pero de una forma más general, puede encontrarse dentro del orden del peso de intercambio activo/silicato de aproximadamente 3:1 a 1:6.  
20  
25

Los ejemplos que siguen servirán para ilustrar aún más este invento pero no se deben considerar como limitadores del mismo.

#### EJEMPLO I

30 Se equipó un reactor con deflectores, con un agita-

dor d tipo turbina que tenía paletas giratorias a 250 rpm y 6 pulgadas de diametro. Se preparó una solución de silicato alcalino diluido disolviendo 4,45 libras de silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2,5 \text{SiO}_2$ ) en 5,54 galones de agua, y una solución diluida de aluminato sódico  $1,6\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , disolviendo 10,5 libras del mismo en 4,46 galones de agua. El reactor se cargó con la solución del silicato y se puso en marcha el agitador. Luego se introdujo la solución del aluminato, con un chorro fino, con el fin de que chocara contra la superficie el liquido, vigorosamente agitado, cerca de la pared del reactor. La adición del aluminato sódico, en solución, se continuó durante 30 minutos. Se empleó en total 4,46 galones de esta solución. La temperatura de la reacción fué de 50°C. Se continuó la agitación del material de la reacción durante 5 minutos, y luego se separó el precipitado mediante filtración y se lavó minuciosamente con agua. El pastel o pastilla filtrada resultante se dejó secar a 110°C con el fin de obtener una pastilla desmenuzable que se desintegraba facilmente en polvo al apretarla. Esta pastilla se hizo pasar una vez por un molino de filtro con dicho filtro desmontado, con el fin de convertir la masa de conglomerado completamente en polvo fino. El producto obtenido fueron 7,75 libras. Las propiedades de este producto se ilustran en las tablas I y II.

#### EJEMPLO II

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo I excepto que se continuó la agitación del pigmento precipitado durante 30 minutos antes de que el pigmento se separara mediante filtración y lavado. Las propiedades de

este producto se ilustra en las Tablas I y II.

EJEMPLO III

Este ejemplo se llevó a cabo utilizando el mismo equipo y procedimiento que el que se describe en el Ejemplo I. El reactor se cargó con una solución de silicato preparado mediante la disolución de 6,75 libras de un silicato sódico que tenía la composición  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.4 \text{SiO}_2$  en 8,3 galones de agua y se preparó una solución de aluminato disolviendo 3,6  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en 16,2 galones de agua. El precipitado que se presentó entonces se filtró, secó y pulverizó igual que se describe en el Ejemplo I. Las propiedades de este producto se presentan en la Tabla IV.

EJEMPLO IV

Se repitió el procedimiento del Ejemplo III. El único cambio fue que la temperatura de la reacción se hizo descender a 25°C.

EJEMPLO V

Se repitieron los procedimientos generales de los ejemplos I y II excepto que el silicato y el aluminato con relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de desde 1 a 4 y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de desde 1 a 6, respectivamente, se substituyeron por los materiales empleados en los Ejemplos I y II. Variando las relaciones molares del óxido se comprobó que los productos con una absorción de aceite de como mínimo 75 cc/100 gramos y zonas superficiales BET de como mínimo 50  $\text{m}^2/\text{gramo}$ , se podían producir. Los vacíos de intrusión de mercurio fueron superiores a los 2,0 cc/g. Las capacidades de intercambio de base fueron, por lo menos, 200 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{gramo}$ . Los grados de ablandamiento del agua fue-

ron del orden de aproximadamente, 2,7 granos por galón por minuto.

5 Tal y como se ha empleado en esta Memoria, la expresión "pigmento" no se pretende que se limite a los materiales que portan color los cuales imparten dicho calor a otras substancias o mezclas, sino que se pretende que se refiera a la naturaleza amorfa, finalmente dividida de los materiales.

10 Los aumentos de las Figuras 1 a la 6 son de 4.400, 11.000, 4.400, 11.000, 20.500 y 20.500, respectivamente.

15 Todos los datos de prueba se obtuvieron mediante métodos de prueba normalizados, bien conocidos y reconocidos en la industria. Por ejemplo, los valores correspondientes a la absorción de aceite se obtuvieron según la Norma ASTM-D281-31 (1966, adoptada en 1931 y reprobada en 1966; el pH según la ASTM-E70-68 (1973); el área superficial mediante el método de Bruner, Emmett, Teller, Diario de la Sociedad Química Americana, 60, 309-16 (1938); la intrusión de mercurio mediante el método Manual de Procedimientos ASTM 1958, Boletín de la ASTM (1959) TP-49-54; la densidad de empaquetado por medio de la ASTM C493, 17, C373, 17; y la capacidad de intercambio de base y el grado de ablandamiento del agua según la DOS 2412837 (31 Octubre 1974).

25 NOTA:

Se reivindicán como propios y nuevos, para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose prioridad de la Patente depositada en Estados Unidos con fecha 8 de Noviembre de 1974 nº 30 522.375 y Patente depositada en Estados Unidos con fecha

10 de Octubre de 1975, los puntos siguientes:

1.- Método de producción de un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo sintético, finamente dividido con una capacidad de intercambio de iones esencialmente aumentada, que se caracteriza porque dicho método comprende las fases necesarias para preparar una solución acuosa de un silicato metálico alcalino, teniendo dicho silicato una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  de desde aproximadamente 1 a 4, en la que M es un metal alcalino, sometiendo dicha solución a una agitación vigorosa y poniendo la mencionada solución en contacto con una solución diluida de un aluminato metálico alcalino, teniendo dicho aluminato una relación molar  $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de desde aproximadamente 1 a 6, continuando la agitación de la masa de reacción formada por la adición de dicho aluminato alcalino a dicha solución de silicato metálico alcalino, y manteniendo el PH de dicha reacción a un nivel de como mínimo, 10,5, para con esto precipitar un aluminosilicato metálico alcalino amorfo, finalmente dividido, con una capacidad de intercambio de iones igual a las zeolitas cristalinas que tienen una absorción de aceite de como mínimo 75 cc/100 gramos; un área superficial BET de por lo menos  $50 \text{ m}^2/\text{gramos}$ ; una densidad de empaquetado mayor de 4,53 Kg. por  $16,38 \text{ cm}^3$ , un vacío de intrusión de mercurio mayor de 2,00 cc/gramo y una capacidad de intercambio de base de como mínimo 200 ag de  $\text{CaCO}_3/\text{gramos}$ , y un grado inicial de ablandamiento del agua de 2,7 granos por 4,5 litros por minuto.

2.- Método de producción de un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo sintético, según la reivindicación

1, caracterizado porque dicha agitación imparte a la masa de la reacción una claridad y turbulencia altas y una velocidad lineal de 91,44 á 121,92 metros por minuto.

5           3.- Método de producción de un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo sintético, según la reivindicación 1 que se caracteriza porque la precipitación se realiza a una temperatura comprendida entre aproximadamente los 15 y los 75°C.

10           4.- Método de producción de un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo sintético, según la reivindicación 1 que se caracteriza porque el hidróxido metálico alcalino se mezcla previamente con la solución de silicato metálico alcalino o con la solución del aluminato metálico alcalino para proporcionar un exceso de  $\text{Na}_2\text{O}$  durante la precipitación del producto.

15           5.- Método de producción de un pigmento de aluminosilicato sódico amorfo sintético, según reivindicación 1, como agente de lavado de un detergente sintético, que comprende el mezclar como agente de intercambio de iones y suavizador del agua, un silicato de aluminio sódico sintético amorfo, finalmente dividido, con un grado de absorción de aceite de, como mínimo 75 cc/100 gramos; una zona o área superficial BET de, por lo menos 50  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  
20           una densidad de empaquetado mayor de 4,53 Kg. por 16,38  $\text{cm}^3$ , un vacío de intrusión de mercurio mayor de 2,0 cc/g. y una capacidad de intercambio básico, de, como mínimo 200  $\text{CaCO}_3/\text{gramo}$ , y un grado de ablandamiento del agua de 2,7 granos por 4,5 litros por minuto, y un agente activo de superficie.  
30

6.- METODO DE PRODUCCION DE UN PIGMENTO DE ALUMINO-  
SILICATO SODICO AMORFO SINTETICO.

Todo conforme se describe en la Memoria que antecede  
y se reivindica en su Nota.

5 Esta memoria consta de veintiseis hojas foliadas  
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Noviembre de 1.975

J. M. HUBEL CORPORATION

P. A.

