



10 ES	11	NUMERO	463.993	10 A1
21	22	FECHA DE PRESENTACION	10-11-1977	

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 51 485.2-41	11-11-1976	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COB, CA 1D	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLVO CRISTALINO DE ZEO-LITA DEL TIPO A"

71 SOLICITANTE (S)

1) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS ROESSLER y
2) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (Pat/El 6188 MS)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1 y
2) Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf, ambas en la R.F.A.

72 INVENTOR (ES)

Dr. Hans Strack, Dr. Wolfgang Roebke, Dieter Kneitel y
Ehrfried Parr

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DR. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.215)

UNE A-4 MOD. 3106

Jga

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

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20. JUN 1978

POOR QUALITY

1 La invención se refiere a un polvo cristalino de zeo-
lita del tipo A, con la composición $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O$: - -
Al₂O₃ : 1,85 \pm 0,5 SiO₂ . y H₂O, significando M un catión
5 metálico, n su valencia, e y un valor hasta de 6, con 50%
en peso de partículas inferiores a como máximo 4,0 μ m, al
procedimiento para la preparación del polvo cristalino de
zeolita mediante cristalización hidrotérmica de una mez-
cla de aluminato-silicato de un metal alcalino, así como
a su empleo en agentes de lavado, de enjuagado y de lim-
10 pieza.

Tamices moleculares zeolíticos, con sus especiales -
propiedades de intercambio iónico y de adsorción, son ya
conocidos desde hace largo tiempo. Su síntesis se basa
en que una mezcla acuosa de síntesis con los componentes
15 a Na₂O x b Al₂O₃ x c SiO₂ se calienta a temperaturas entre
50 y 300°C. Según la composición de la mezcla de partida,
la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, se ob-
tienen compuestos estructurados de diferentes maneras de -
la fórmula general Na_x Al_x Si_y O_{2(x+y)} . n H₂O, que son dife-
20 renciables por sus espectros de rayos X. En ellos el so-
dio puede ser reemplazado por otros cationes metálicos mo-
novalentes o divalentes.

Para el empleo como agentes de adsorción, soportes de
catalizadores o intercambiadores de iones, los tamices mo-
25 leculares se transforman en cuerpos moldeados con un aglu-
tinante adecuado. La preparación de los cuerpos moldeados
significa un gran gasto técnico con una reducción simultá-
nea del efecto, a causa de la porción de aglutinante. Tam-
bién, por los largos caminos de difusión, se decelera fuer-
30 temente la velocidad de reacción, lo que, por ejemplo, ha-

1 ce complicado el secado de líquidos orgánicos. Por lo tan
to es conveniente en el caso de algunas utilizaciones em--
plear un tamiz molecular en forma de polvo.

5 Es común a los procedimientos de preparación conoci--
dos (por ejemplo, memoria de patente alemana 1 038 017) --
que en la síntesis de tamices moleculares se obtienen cris--
tales cuyo diámetro medio es superior a aproximadamente --
2 μm , teniendo una porción considerable, usualmente entre
3 y 12% en peso, un tamaño límite de granos superior a 45
10 μm . Esta porción se designa por porción de tamaño de gra--
va, que se determina según la norma DIN 53580 por tamizado
por vía húmeda según Mocker. En el caso de un producto tí--
pico para este procedimiento se puede determinar que apro--
ximadamente 25% en peso de las partículas tienen diámetros
15 inferiores a 10 μm , 50% en peso tienen un diámetro de par--
tículas de 13 μm . (D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, --
página 388, John Wiley & Sons, Nueva York, Londres, Sidney,
Toronto, 1974).

20 La invención se basa ahora en la misión de desarrollar
un procedimiento con el que se puedan sintetizar tamices --
moleculares zeolíticos del tipo A, en forma de polvo, sin por--
ción de tamaño de grava (partículas $< 45 \mu\text{m}$) y con tamaños
de grano menores, previstos en especial para el empleo co--
mo intercambiadores de iones, por ejemplo para el ablanda--
25 miento de aguas. La ausencia de porción de tamaño de gra--
va así como un menor tamaño de granos son imprescindibles
para el empleo previsto en el marco de la invención de ta--
les tamices moleculares, entre otras cosas como sustituti--
vo de fosfatos en los agentes de lavado, de enjuagado, y --
30 de limpieza. Los procesos de lavado y limpieza en especial

1 - en máquinas, dan lugar, en efecto, a una permanencia en -
suspensión del tamiz molecular (por una pequeña tendencia
a la sedimentación) en el baño, para permitir una separa-
ción total por enjuagado una vez transcurrido el proceso.

5 Objeto de la invención es un polvo cristalino de zeo-
lita del tipo A, con la composición $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O$:
 Al_2O_3 : $1,85 \pm 0,5 SiO_2$ y H_2O , significando M un catión
metálico, n su valencia, e \bar{y} un valor hasta de 6, con 50%
en peso de partículas inferiores a como máximo $4,0 \mu m$, y
10 con un espectro de partículas

	Fracción	Proporción
	(μm)	(% en peso)
	< 3	35 a 60
	< 5	82 a 95
15	< 10	93 a 99
	< 15	96 a 100

Otro objeto de la invención es un procedimiento para
la preparación del polvo cristalino de zeolita según la -
invención, por cristalización hidrotérmica de una mezcla
20 sintética de aluminato de metal alcalino/agua/silicato, --
que contiene SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y agua, eventualmente con
una etapa de atemperamiento adicional, haciéndose actuar
eventualmente durante la cristalización o la etapa de atem-
peramiento, en lugar de agitación, fuerzas de cizallamien-
25 to, que está caracterizado porque se dispone previamente
una solución acuosa de un silicato de metal alcalino, es-
ta solución de vidrio soluble se calienta a una temperatu-
ra entre 30 y 80°C, a la solución de silicato de metal al-
calino previamente dispuesta se le añade con agitación en
30 el espacio de 10 a 60 minutos, una lejía de aluminato de

1 --sodio, previamente calentada a una temperatura de 30 a --
100°C, con un contenido de 0,1 a 100 g de Al_2O_3 /litro y --
de 1 a 200 g de Na_2O /litro, hasta el punto de enturbiamien
to de la mezcla de reacción, a la mezcla de reacción tur-
5 bia, que contiene la composición $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ a 50, --
 $Na_2O/SiO_2 = 0,2$ a 20 y $H_2O/Na_2O = 4$ a 300, se le añade --
con agitación una lejía de aluminato de sodio, que contie
ne 10 a 200 g de Al_2O_3 /litro y 10 a 250 g de Na_2O /litro,
con una temperatura de 10 a 100°C, y la mezcla sintética
10 así obtenida se deja cristalizar a una temperatura entre
20 y 175°C, en el espacio de al menos 15 minutos.

En una forma de realización preferente del procedimien
to según la invención, la lejía de aluminato sódico con --
un contenido de 10 a 200 g de Al_2O_3 /litro y 10 a 250 g de
15 Na_2O /litro, se puede añadir a la mezcla de reacción por --
etapas, por ejemplo en dos etapas, siendo la velocidad de
adición en la segunda etapa de 2 a 10 veces mayor que en
la primera etapa.

En el procedimiento según la invención, en lugar de
20 agitación se pueden hacer actuar fuerzas de cizallamiento,
para lo que se pueden emplear dispositivos conocidos. Es
ta medida conocida aumenta la finura de las partículas, --
pero no es necesaria para la realización del procedimien-
to según la invención.

25 En el caso del procedimiento según la invención, so-
bre la mezcla de síntesis, que puede contener los compo--
nentes individuales en proporciones molares, como se em--
plean en el caso de los procedimientos conocidos (por ejem-
plo, memoria de patente alemana 10 38 017 y DT-AS - - -
30 10 95 795), se pueden hacer actuar fuerzas de cizallamien

1 - to durante la cristalización y durante la eventual etapa de atemperamiento.

5 Bajo el concepto "cizallamiento" hay que entender -- cualquier sollicitación mecánica desmenuzadora de partículas discretas que se encuentran en suspensión, que predominantemente se basa en un efecto de cizallamiento genuino. El cizallamiento puede ser llevado a cabo de modo -- discontinuo o continuo.

10 Como aparato de cizallamiento se prefiere un agitador de turbina, por ejemplo el agitador de turbina EKATO. Sin embargo, también se puede cizallar con disolvedores -- de discos dentados, bombas dispersadoras, bombas centrífugas y otros.

15 Aunque la cristalización en el caso presente puede -- ser llevada a cabo, por ejemplo, a 93°C, se ha manifestado como ventajoso llevar a cabo el atemperamiento a una -- temperatura entre 85 y 105°C en las aguas madres de cristalización, siendo favorables tiempos de atemperamiento -- entre 0,2 y 6 horas, de preferencia de 0,8 a 3,0 horas, -- en especial dos horas.

20 El tiempo de atemperamiento comienza en el momento -- en que está terminada la cristalización, reconocible por el desarrollo de una capacidad máxima de intercambio iónico, por la consecución de una intensidad máxima de las líneas de rayos X, y por la consecución de aproximadamente 22,5% de adsorción de vapor de agua. En la práctica se -- adopta un valor empírico determinado con ayuda de una optimización de receta.

25 Un cizallamiento que actúa hasta el final de la fase de cristalización, puede ser intensificado de modo tal --

1 - que el diámetro medio de las partículas pueda ser reduci-
do a valores muy pequeños. Con ello se pueden reducir --
asimismo los valores del tamaño límite de granos y su pro-
5 porción porcentual en el producto. Sin embargo, un ciza-
llamiento llevado a cabo durante la etapa de atemperamien-
to tiene influencia únicamente sobre el tamaño límite de
granos y su proporción.

Finalmente la invención se refiere al empleo de pol-
vo cristalino de zeolita del tipo A, según la invención,
10 como intercambiador de iones, por ejemplo para el ablanda-
miento de aguas, y en especial como sustitutivo de fosfa-
tos en agentes de lavado, de enjuagado y de limpieza.

Tales agentes de lavado son combinaciones de materias
primas para lavar tensioactivas, pero la mayoría de las -
15 veces contienen además otros aditivos, predominantemente
inorgánicos, que contribuyen al éxito del lavado o que --
son necesarios para el proceso de preparación o para la -
constitución externa de la producción. En corresponden--
cia con la oportuna finalidad de empleo, la composición -
20 de los agentes de lavado es diferente, en especial depen-
de del tipo de fibras, de la coloración y de la temperatu-
ra de lavado, así como de si se lava a mano, por ejemplo
en un recipiente a presión, en una máquina lavadora domés-
tica, o en una lavandería. La mayoría de los agentes de
25 lavado son polvos a granel. Sin embargo, junto a ellos -
hay también productos líquidos y en forma de pasta (véase
Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición,
tomo 18. Urban + Schwarzenberg, Munich, 1967).

El polvo cristalino de zeolita del tipo A según la -
30 invención tiene la ventaja de que ya en su preparación --

1 - está exento de porción de tamaño de grava, y de que con-
tiene partículas más pequeñas. En el caso de empleo como
5 sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado y de limpie-
za se puede por tanto mantener fácilmente en suspensión -
en los baños correspondientes, y se puede eliminar total-
mente por enjuagado desde máquinas de lavado y limpieza -
y de sus cargas, de modo especialmente fácil.

El procedimiento según la invención se ilustra más -
detalladamente a continuación con ayuda de ejemplos:

10 Ejemplo 1

En una cuba de 2 m³ de capacidad se disponen previamente
300 litros de vidrio soluble ($\rho = 1,35 \text{ kg/l}$) con un con-
tenido de 7,4% de Na₂O y 25,6% de SiO₂.

15 Con agitación mediante un agitador "Mig" de tres eta-
pas, en el espacio de 30 minutos se añaden dosificadamente
al vidrio soluble caliente a 50°C, 500 litros de lejía de
aluminato sódico, a 80°C, con Na₂O = 90 g/l y Al₂O₃ =
= 14 g/l. Hacia el final de la adición aparece un entur-
biamiento.

20 A la solución ligeramente turbia se le añaden, prime-
ro en 20 minutos 100 litros, y después en 60 minutos 850
litros, de una lejía de aluminato sódico, a 70°C, que con-
tiene 148 g/l de Na₂O y 103 g/l de Al₂O₃. La mezcla de -
reacción se calienta a 87°C y se cristaliza. Se obtiene
25 zeolita A pura según rayos X, con el siguiente espectro
de partículas:

30

17117

	Fracción	Proporción (% en peso)
1	< 3 μm	45%
	< 5 μm	88%
5	< 10 μm	98%
	< 15 μm	100%

siendo la proporción de 50% en peso inferior a 3,2 μm .

La determinación del tamaño de partículas se realiza por medición con el contador Coulter Counter.

10 Ejemplo 2:

Agente de lavado que contiene perborato

45,0% en peso de aluminosilicato sódico, obtenido según el ejemplo 1

(secado durante 6 horas a 90°C, contenido de agua 16,8% en peso)

20,0% en peso de perborato sódico;

35,0% en peso de un polvo de agente de lavado, preparado, por ejemplo, por secado en caliente, con la composición:

20 21,0% en peso de ABS (dodecilsulfonato);

7,5% en peso de alcohol sebácido etoxilado (1 mol de alcohol sebácico + 14 moles de óxido de etileno);

25 7,2% en peso de jabón (sal sódica de ácidos grasos saturados, esencialmente con 18 - 22 átomos de carbono);

9,0% en peso de vidrio soluble ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$);

4,5% en peso de sulfato magnésico;

2,0% en peso de carboximetilcelulosa;

30 0,6% en peso de un aclarador óptico;

1 9,0% en peso de una sal soluble formadora de comple-
jos (por ejemplo, citrato sódico, ácido(nitri-
lo triacético), ácido etilendiamino-tetraacéti-
co, trifosfato sódico, POC, etc.);

5 35,0% en peso de sulfato sódico;
el resto agua.

El agente de lavado se prepara por mezclado de los -
tres componentes en polvo.

Ejemplo 3:

10 Agente de lavado exento de perborato

2,0% en peso de oxoalcohol con 11 - 15 átomos de carbono
etoxilado
(1 mol de oxoalcohol + 3 moles de óxido de etileno);
reemplazable por alcohol sebácico + 5 moles de óxido
de etileno;

15 5,0% en peso de oxoalcohol con 11 - 15 átomos de carbono
etoxilado
(1 mol de oxoalcohol + 13 moles de óxido de etileno);
reemplazable por alcohol sebácico + 14 moles de óxi-
do de etileno;

20 40,0% en peso de aluminosilicato sódico, obtenido según el
ejemplo 1 (secado durante 6 horas a 90°C, contenido
de agua 16,8% en peso);

15,0% en peso de carbonato sódico;

5,0% en peso de citrato sódico;

25 4,0% en peso de vidrio soluble ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$);

1,5% en peso de carboximetilcelulosa;

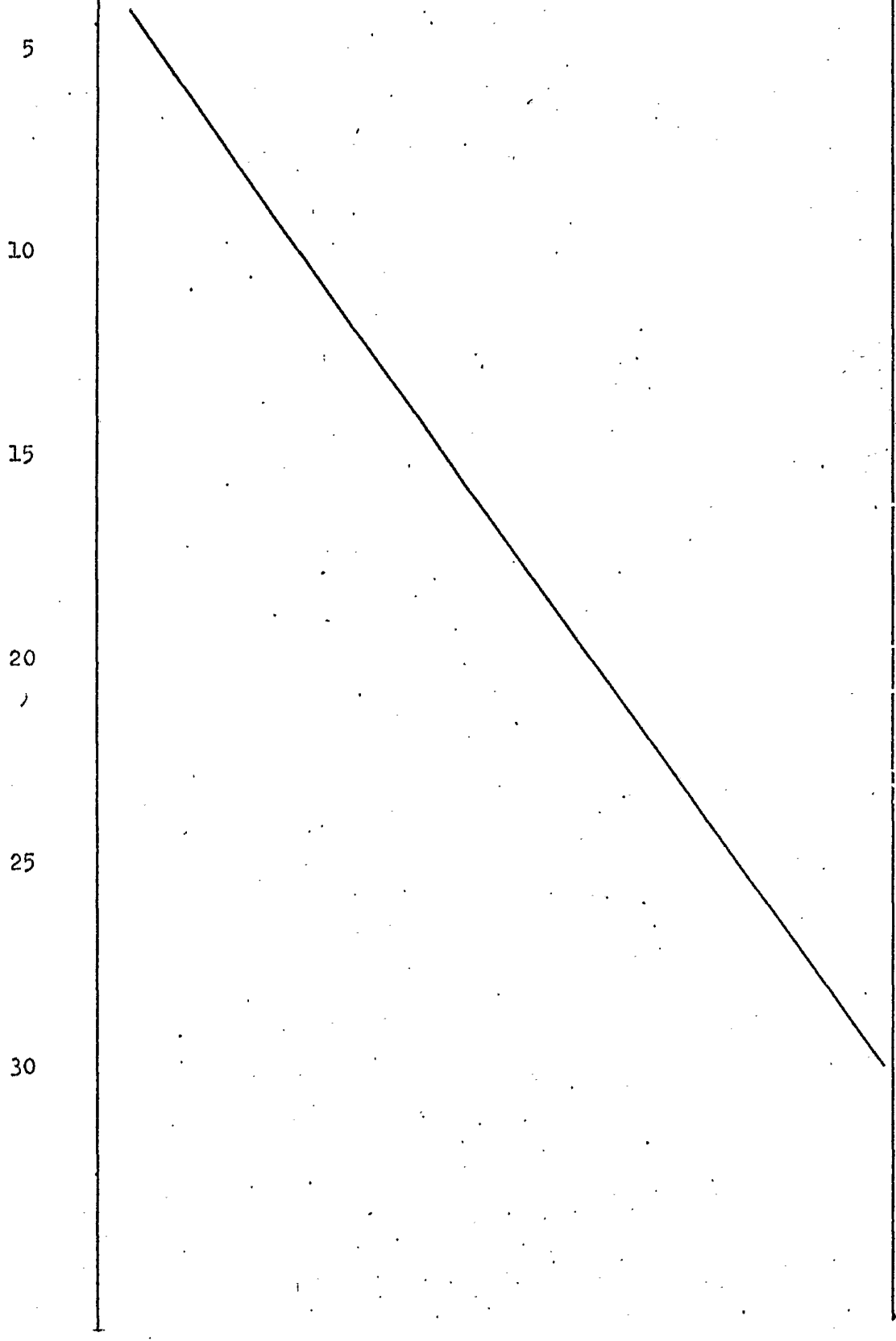
0,2% en peso de un aclarador óptico;

23,0% en peso de sulfato sódico;

resto agua.

30 El agente de lavado se prepara por rociado de los pro

1 ductos de etoxilación (agentes tensioactivos no iónicos) sobre las partículas de polvo, consistentes en los demás componentes.



REIVINDICACIONES

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

1ª.- Procedimiento para la obtención de un polvo -- cristalino de zeolita del tipo A, con la composición $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2$ y H_2O , en donde M es un catión metálico, n su valencia e y un valor de hasta 6, con el 50% en peso de partículas inferiores a como máximo $4,0 \mu m$ y con un espectro de partículas

<u>Fracción</u> (μm)	<u>Proporción</u> (% en peso)
< 3	35 a 60
< 5	82 a 95
< 10	93 a 99
< 15	96 a 100

mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de síntesis de aluminato de metal alcalino/agua/silicato que contiene SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y agua, eventualmente con una etapa de atemperamiento incluida, haciéndose actuar eventualmente durante la cristalización o durante la etapa de atemperamiento, fuerzas de cizallamiento en lugar de la agitación, caracterizado porque se dispone previamente --

1 una solución acuosa de un silicato de metal alcalino, ésta se calienta a una temperatura comprendida entre 30º y 80ºC, a la solución de silicato de metal alcalino previamente dispuesta se le añade con agitación, en el espacio
5 de 10 a 60 minutos, una lejía de aluminato sódico calentada previamente a una temperatura de 30º a 100ºC, con un contenido de 0,1 a 100 g de Al_2O_3 /litro y 1 a 200 g de Na_2O /litro, hasta el punto de enturbiamiento de la mezcla de reacción, a la mezcla de reacción turbia, que contiene
10 la composición $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ a 50; $Na_2O/SiO_2 = 0,2$ a 20 y $H_2O/Na_2O = 4$ a 300, se le añade con agitación a una temperatura de 10 a 100ºC una lejía de aluminato sódico, que contiene 10 a 200 g/l de Al_2O_3 y 10 a 250 g/l de Na_2O , y la mezcla de síntesis así obtenida se deja cristalizar a
15 una temperatura entre 20 y 175ºC en un intervalo de al menos 15 minutos.

2ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN POLVO -- CRISTALINO DE ZEOLITA DEL TIPO A".

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22.NOV.1977

P.A.

25

Alberto de Elizaburu
Por Pedro,

30

ARS/.

17117