



ESPAÑA

⑫ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	463.994	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	10-11-1977	

PATENTE DE INVENCION

⑩ PRIORIDADES:	⑫ FECHA	⑬ PAIS
⑪ NUMERO		
P 26 51 445.4-41	11-11-1976	R.F.A.

⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO 1B, C 11D	

⑰ TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLVO CRISTALINO DE ZEOLITA DEL TIPO A"

⑱ SOLICITANTE (S)

1) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDFANSTALT VORMALS ROESSLER y
2) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (PAT/EL 6189 MS)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

⑲ INVENTOR (ES)

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

⑳ TITULAR (ES)

㉑ REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.216)

POOR
QUALITY

1 El invento se refiere a 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 significa un catión metálico, n su valencia e y un valor de hasta 6, con 50% en peso de partículas de como máximo 4,8 μm , al procedimiento de preparación del polvo cristalino de zeolita por medio de cristalización hidrotérmica de una mezcla de álcali-
5 -aluminato-silicato, así como al empleo en agentes de lavado, enjuagado y limpieza.

Desde hace tiempo ya se conocen tamices moleculares zeolíticos con sus propiedades características para el intercambio iónico y la adsorción. Su síntesis se basa en que se calienta a temperaturas comprendidas entre 50 y 300°C una mezcla acuosa de síntesis con los componentes a Na_2O x $x \cdot b Al_2O_3$ x $c SiO_2$. Según la composición de la mezcla de
10 partida, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, se obtienen compuestos con estructuras diferentes de la fórmula general $Na_x Al_x Si_y O_{2(x+y)} \cdot n H_2O$ que son diferenciables por sus espectros de rayos X. En este procedimiento el sodio puede ser reemplazado por otros cationes metálicos monovalentes ó divalentes.
15

Para el empleo como agente de adsorción, soporte para catalizador ó intercambiador iónico, los tamices moleculares se transforman en cuerpos moldeados mediante un agente aglutinante adecuado. La preparación de los cuerpos
20 moldeados implica un gran gasto técnico con disminución simultánea del efecto como consecuencia de la porción de agente aglutinante. Además, por causa de los largos caminos de difusión, la velocidad de reacción se decelera fuertemente.
25 lo que dificulta, por ejemplo, el secado de líquidos orgánicos.
30

1 nicos. Por ello resulta adecuado emplear tamiz molecular
en forma de polvo para ciertas aplicaciones.

Es común a los procedimientos de preparación como
5 cidos (por ejemplo memoria de patente alemana 1 038 017)
el que en la síntesis de un tamiz molecular se obtienen
cristales cuyo diámetro medio se encuentra por encima de
aproximadamente 2 μm , teniendo una proporción considera-
ble, usualmente de 3 a 12% en peso, un grano límite de más
de 45 μm . A esta porción se la denomina porción de tamaño
10 de grava, que conforme a la norma DIN 53580 puede ser de-
terminada mediante tamizado en húmedo según el método de
Mocker. En un producto típico para este procedimiento pue-
de determinarse que aproximadamente 25% en peso de las par-
tículas tienen un diámetro inferior a 10 μm , y 50% en pe-
so tienen un diámetro de partículas de 13 μm . (D.W. Breck,
15 Zeolite Molekular Sieves, S. 388, John Wiley + Sons, Nueva
York,- Londres, Sidney, Toronto, 1974).

El invento se basa en el objetivo de desarrollar
un procedimiento con el que se puedan sintetizar tamices
moleculares zeolíticos en forma de polvo, del tipo A, pre-
20 vistos especialmente para el empleo como intercambiadores
de iones, por ejemplo, para ablandamiento de aguas, sin
porción de tamaño de grava (partículas \angle 45 μm) y con me-
nores tamaños de granos. La ausencia de porción de tamaño
de grava así como un menor tamaño de granos son indispen-
25 sables para la utilización de estos tamices moleculares
prevista en el marco del invento, entre otras cosas como
sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado, enjuagado y
limpieza. Los procesos de lavado y limpieza, especialmen-
30 te en máquinas, exigen en efecto la permanencia en suspen-
sión del tamiz molecular (por medio de una reducida tenden-

02127

1 -cia a la sedimentación) en el baño, para facilitar una eli-
minación total por enjuagado una vez finalizado el proce-
so.

5 Es objeto del invento un polvo cristalino de zeolita del tipo A con la composición $1,0 \pm 0,2 M e \quad O: Al \quad O :$
 $1,85 \pm 0,5 SiO_2$. y H_2O , en donde M representa un catión
metálico, n su valencia e y un valor de hasta 6, con 50%
en peso de partículas de como máximo $4,8 \mu m$ y con un es-
pectro de partículas

fracción (μm)	proporción (% en peso)
< 3	10 a 18
< 5	55 a 70
< 10	93 a 99
< 15	96 a 100

15 Otro objeto del invento es un procedimiento para
la preparación del polvo de zeolita conforme al invento me-
diante cristalización hidrotérmica de una mezcla de sínte-
sis de aluminato de metal alcalino/agua/silicato que con-
tiene SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y agua, con una etapa de atempera-
20 miento eventualmente acoplada, pudiendo hacerse actuar que
durante la cristalización ó el atemperamiento fuerzas de
cizallamiento en lugar de la agitación, que está caracte-
rizado porque se calienta lejía de sosa acuosa con un con-
tenido de 0,1 a 500 g de NaOH por litro, a una temperatura
25 comprendida entre 30 y 100°C, y se mezcla con una solución
de silicato de metal alcalino con una temperatura compren-
dida entre 30 y 80°C en un período de tiempo comprendido
entre 10 y 200 minutos, se añade a continuación una lejía

1 de aluminato sódico con un contenido de 10 a 200 g de
Al₂O₃ por litro y 10 a 250 g de Na₂O por litro y a una tem-
peratura comprendida entre 30 y 100°C, durante un período
de tiempo comprendido entre 10 y 200 minutos y con agita-
ción, y la mezcla de síntesis así obtenida se deja crista-
5 lizar durante un período de al menos 15 minutos a una tem-
peratura comprendida entre 20 y 175°C.

Como solución de silicato de metal alcalino puede utilizarse, en una forma de realización preferente, vidrio soluble.

10 En lugar de agitar, en el procedimiento conforme al invento pueden hacerse actuar fuerzas de cizallamiento, para lo que pueden ser utilizados dispositivos conocidos. Esta conocida medida incrementa la finura de partículas, pero no es necesaria para la realización del procedimiento
15 conforme al invento.

En el procedimiento conforme al invento, sobre la mezcla de síntesis que puede contener los componentes individuales en proporciones molares como las usadas en los procedimientos conocidos (por ejemplo memoria de patente
20 alemana 10 38 017 y DT- AS 10 95 795), pueden hacerse actuar fuerzas de cizallamiento durante la cristalización y durante la etapa de atemperamiento eventualmente acoplada.

En el procedimiento objeto del invento, sobre la mezcla de síntesis, durante la cristalización y durante la
25 etapa de atemperamiento eventualmente acoplada, pueden hacerse actuar fuerzas de cizallamiento.

Bajo el concepto "cizallamiento" se entiende cualquier tipo de sollicitación mecánica desmemuzadora de par-
30 tículas discretas que se encuentran en suspensión, que se

1 - basa predominantemente en un verdadero efecto de cizallamiento. El cizallamiento puede ser realizado de forma discontínua ó contínua.

5 Como aparato para cizallamiento se prefiere un agitador de turbina, por ejemplo, el agitador de turbina EKATO. Sin embargo también puede cizallarse con un disolvedor de disco dentado, una bomba dispersadora, una bomba centrífuga ó similares.

10 Mientras que la cristalización en el presente caso puede ser realizada por ejemplo a 93°C, se ha puesto de manifiesto como ventajoso realizar el atemperamiento en las aguas madres de cristalización a una temperatura comprendida entre 85 y 105°C, para lo que son favorables tiempos de atemperamiento comprendidos entre 0,2 y 6, preferentemente 0,8 a 4 y especialmente tres horas.

15 El tiempo de atemperamiento comienza en el punto, en el que la cristalización está terminada, lo que es reconocible por el desarrollo de una capacidad máxima de intercambio iónico, el logro de máxima intensidad de líneas de rayos X y consecución de aproximadamente 22,5% de adsorción de vapor de agua. En la práctica se toma como base un valor experimental determinado con ayuda de una optimización de receta.

20

25 Un cizallamiento que actúa hasta el final de la fase de cristalización puede ser intensificado de tal forma que el diámetro de partículas medio puede ser disminuido hasta valores muy pequeños. En este caso, los valores para el grano límite y su proporción porcentual en el producto también se disminuyen. Un cizallamiento realizado durante la etapa de atemperamiento tiene, sin embargo, exclusi-

30

1 vamente influencia sobre el grano límite y su proporción.

Finalmente, el invento concierne al empleo del polvo cristalino de zeolita del tipo A conforme al invento como intercambiador iónico, por ejemplo para el ablandamiento de aguas, especialmente como sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado, enjuagado y limpieza.

Estos agentes de lavado son combinaciones de materias primas para lavado tensioactivas, pero contienen también en la mayoría de los casos otros aditivos, predominantemente inorgánicos, que contribuyen al éxito del lavado o que son necesarios para el proceso de preparación y la constitución externa de la producción. Conforme a la correspondiente finalidad de empleo es diversa la composición de los agentes de lavado, que depende especialmente del tipo de fibras, la coloración y la temperatura de lavado, así como también de si se lava a mano, por ejemplo en un recipiente a presión, en una máquina lavadora doméstica o en una lavandería. La mayoría de los agentes de lavado son polvos a granel. Junto a ellos existen también productos líquidos y en forma de pasta (véase Ullman's Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición, tomo 18, Urban + Schwarzenberg, Munich 1967).

El polvo cristalino de zeolita del tipo A conforme al invento tiene la ventaja de que ya en su preparación se encuentra libre de porción de tamaño de grava y de que contiene partículas menores. Al emplearse como sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado y de limpieza puede mantenerse por lo tanto fácilmente en suspensión en los correspondientes baños, así como eliminarse totalmente por enjuagado de forma especialmente fácil de máquinas de la

1 vado y limpieza, de su alimentación.

El procedimiento según el invento se explicará con más detalle a continuación, mediante ejemplos:

Ejemplo 1

5 En una cuba de 2 m³ de capacidad se disponen previamente 560 litros de lejía de sosa (Na₂O = 63 g/l) a 70°C. A esta carga previa se añaden dosificadamente con agitación, mediante un agitador Mig de tres etapas o escalones 10 300 litros de vidrio soluble ($\rho = 1,35$ kg/l) con un contenido de 8,0 % de Na₂O y 26,7 % de SiO₂, en un intervalo de tiempo de 40 minutos. La solución permanece transparente.

15 A esta solución se añaden, inicialmente en 15 minutos 100 litros y luego en 98 minutos 900 litros una lejía acuosa de aluminato sódico a 70°C, que contiene 147 g/l de Na₂O y 103 g/l de Al₂O₃. La mezcla de reacción se calienta a 85°C y se cristaliza durante 3 horas. Se obtiene zeolita A pura según análisis por rayos X con el siguiente espectro de partículas.

20	Fracción	Proporción
		(% en peso)
	∠ 3 μm	15
	∠ 5 μm	62
25	∠ 10 μm	98
	∠ 15 μm	99

encontrándose una proporción de 50% en peso por debajo de 4,3 μm.

30 La determinación del tamaño de partículas tiene lu

1 gar por medición con el contador Coulter Counter.

Ejemplo 2:

Agente de lavado que contiene perborato

- 5 45,0% en peso de aluminio-silicato sódico, obtenido conforme al ejemplo 1
(secado durante 6 horas a 90°C, contenido en agua 16,8% en peso)
- 10 20,0% en peso de perborato sódico;
35,0% en peso de un polvo de agente de lavado, obtenido, por ejemplo, por secado por calefacción, con la composición:
- 15 21,0% en peso de ABS (dodecilsulfonato);
7,5% en peso de alcohol sebácico etoxilado (1 mol de alcohol sebácico + 14 moles de óxido de etileno);
7,2% en peso de jabón (sal sódica de ácidos grasos saturados, esencialmente de 18 a 22 átomos de carbono);
- 20 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;
0,6% en peso de aclarador óptico;
- 25 9,0% en peso de una sal soluble formadora de complejos (por ejemplo citrato sódico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, trifosfato sódico, POC etc.);
- 30 35,0% en peso de sulfato sódico;

1 el resto agua.

El agente de lavado se prepara mezclando los tres componentes en forma de polvo.

Ejemplo 3:

5

Agente de lavado sin perborato

2,0 % en peso de oxoalcohol de 11/15 átomos de carbono etoxilado

10 (1 mol de oxoalcohol + 3 moles de óxido de etileno);
reemplazable por alcohol sebácico + 5 moles de óxido de etileno;

5,0 % en peso de oxoalcohol de 11/15 átomos de carbono etoxilado

15 (1 mol de oxoalcohol + 13 moles de óxido de etileno);
reemplazable por alcohol sebácico + 14 moles de óxido de etileno;

40,0% en peso de alúmino-silicato sódico, obtenido conforme al ejemplo 1

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

15,0% en peso de carbonato sódico;

5,0% en peso de citrato sódico;

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

25 1,5% en peso de carboximetilcelulosa;

0,2% en peso de aclarador óptico;

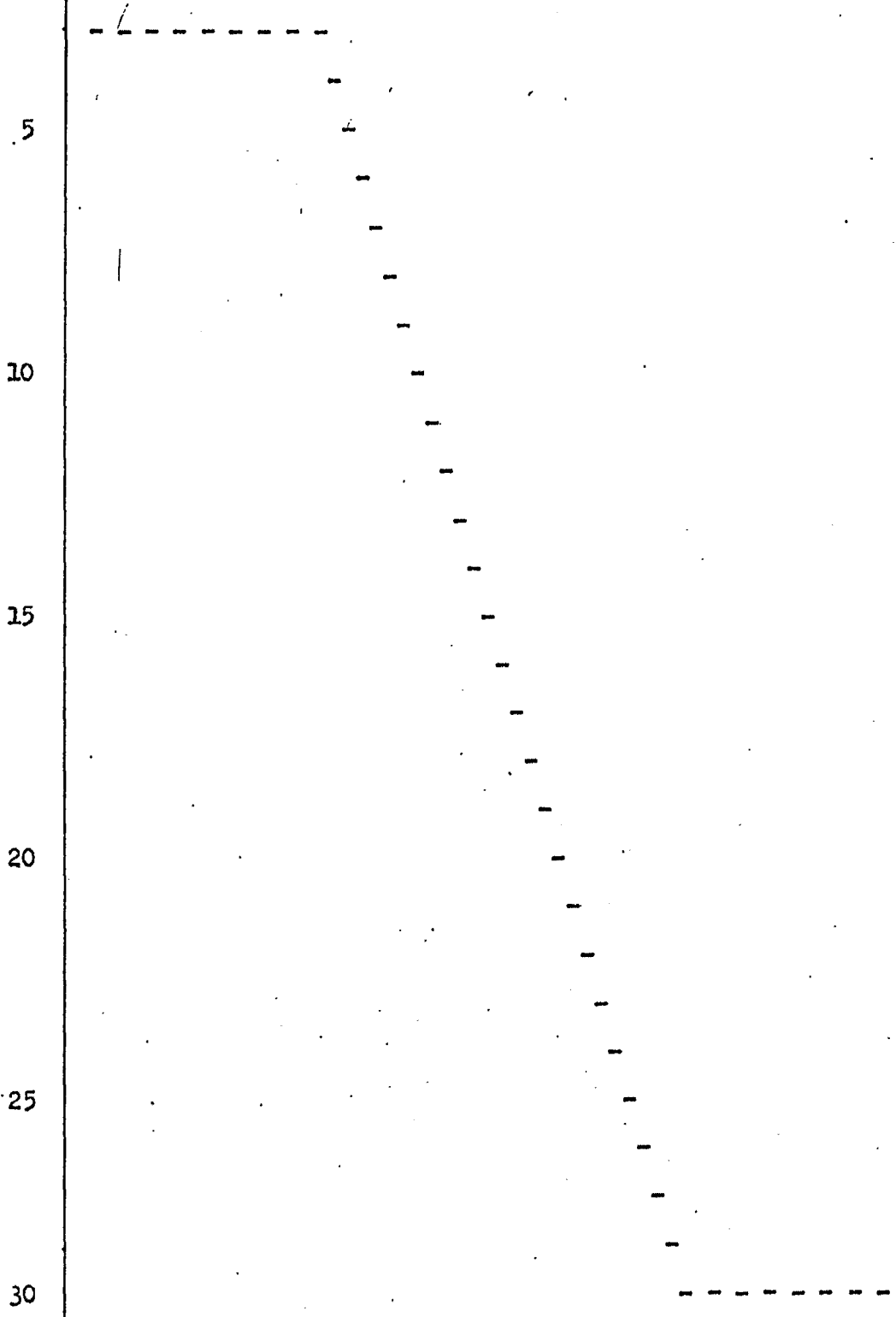
23,0% en peso de sulfato sódico;

el resto agua.

30

El agente de lavado se prepara rociando los produc

1 - tos de etoxilación (agentes tensioactivos no iónicos) sobre las partículas de polvo, consistentes en los restantes componentes.



02127

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de un polvo cristalino de zeolita del tipo A con la composición $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$, en donde M representa un catión metálico, n su valencia e y un valor de hasta 6, con 50 % en peso de partículas de como máximo 4,8 μm y con un espectro de partículas

15

Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
< 3	10 a 18
< 5	55 a 70
< 10	93 a 99
< 15	96 a 100

20

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 con una etapa de atemperamiento eventualmente acoplada, pudiendo eventualmente hacerse actuar durante la cristalización ó la etapa de atemperamiento fuerzas de cizallamiento en lugar de la agitación, caracterizado porque se dispone previamente lejía de sosa acuosa con un contenido de 0,1 a 500 g de NaOH por litro, se calienta a una temperatura de 30 a 100°C, se añade dosificadamente con agitación una solución de silicato de metal alcalino con una temperatura de 30 a 80°C en un período de tiempo de 10 a 200 minutos, se añade a continuación

25

1 una lejía de aluminato sódico con un contenido de 10 a 200
g de Al_2O_3 por litro y 10 a 250 g de Na_2O por litro y a una
temperatura de 30 a 100°C durante un período de tiempo com-
prendido entre 10 y 200 minutos y con agitación, y la mez-
cla de síntesis así obtenida se deja cristalizar a una tem-
5 peratura comprendida entre 20 y 175°C durante por lo menos
15 minutos.

2ª.- Procedimiento para la obtención de un polvo
cristalino de zeolita del tipo A.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
10 cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid, 09.DIC.1977

15

P.A.

Alberto de Elizabury
Por Poder



20

25

30

02127 CH