

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

*Boletín*

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	463.995	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	10-11-1977	

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 26 51 436.3-41	11-11-1976	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIV.SIUNARIA
	CO1B, C11D	

54 TITULO DE LA INVENCION

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

71 SOLICITANTE (S)

1) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER y  
2) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN  
(PAT/EL 6190 MS)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

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

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.217)

Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. CON-UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

1 La invención se refiere a un polvo de zeolita  
cristalino del tipo A con la composición  $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O$ :  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $1,85 \pm 0,5$  SiO<sub>2</sub>. y H<sub>2</sub>O, significando M un catión me-  
tálico, n su valencia e y un valor hasta 6, con 50% en peso  
5 de partículas que están por debajo de a lo sumo 4,3  $\mu$ m, al  
procedimiento para la preparación del polvo de zeolita cris-  
talino por medio de cristalización hidrotérmica de una mez-  
cla de aluminatos y silicatos de metales alcalinos, así  
como a la utilización en agentes de lavado, enjuagado y lim-  
10 pieza.

Tamices moleculares zeolíticos con sus propieda-  
des especiales para el intercambio de iones y la adsorción  
son conocidos ya desde hace tiempo. Su síntesis se basa en  
que una mezcla de síntesis acuosa con los componentes a Na<sub>2</sub>  
15 O x b Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x c SiO<sub>2</sub> se calienta a temperaturas compendi-  
das entre 50 y 300°C. Dependiendo de la composición de la  
mezcla de partida, la temperatura de reacción y el tiempo  
de reacción se obtienen compuestos diversamente estructura-  
dos de la fórmula general Na<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>2(x+y)</sub>·n H<sub>2</sub>O, que se  
20 pueden distinguir sobre la base de sus espectros de rayos  
X. En este caso el sodio puede ser reemplazado por otros  
cationes metálicos monovalentes o bivalentes.

Para la utilización como agentes de adsorción, so-  
portes de catalizador o intercambiadores de iones, los tami-  
25 ces moleculares se transforman en cuerpos moldeados con un  
aglutinante adecuado. La preparación de los cuerpos moldea-  
dos significa un gran gasto técnico junto con una reducción  
simultánea del efecto debido a la porción de aglutinante.  
También se decelera considerablemente la velocidad de reac-  
30 ción debido a los largos caminos de difusión, lo que por

1 ejemplo hace complicado el secado de líquidos orgánicos.  
Por ello es oportuno utilizar en algunos usos tamiz molecu-  
lar en forma de polvo.

5 Es común a los procedimientos de preparación cono-  
cidos (por ejemplo memoria de patente alemana 1 038 017) el  
hecho de que en la síntesis de tamiz molecular se obtienen  
cristales cuyo diámetro medio está por encima de aproximada-  
mente 2  $\mu\text{m}$ , teniendo una proporción considerable, usualmen-  
te comprendida entre 3 y 12% en peso, un tamaño de grano  
10 límite que está sobre 45  $\mu\text{m}$ . A esta porción se designa como  
de tamaño de grava, la cual se determina según la norma DIN  
53580 mediante tamizado en húmedo según Mocker. En el caso  
de un producto típico para este procedimiento se puede de-  
terminar que aproximadamente 25% en peso de las partículas  
15 tienen un diámetro inferior a 10  $\mu\text{m}$ , 50% en peso de las mis-  
mas tienen un diámetro de partículas de 13  $\mu\text{m}$ . (D.W.Breck,  
Zeolite molekular Sieves, p.388, John Wiley + Sons, Nueva  
York, Londres, Sidney, Toronto, 1974).

20 A la invención le incumbe ahora la misión de de-  
sarrollar un procedimiento con el que se puedan sintetizar,  
especialmente para la utilización como intercambiadores de  
iones, por ejemplo para el ablandamiento de agua, tamices  
moleculares zeolíticos, previstos en forma de polvo, del ti-  
po A, sin porción de tamaño de grava (partículas  $< 45 \mu\text{m}$ )  
25 y con tamaños de granos menores. La ausencia de porción de  
tamaño de grava así como un tamaño menor de granos es impres-  
cindible para la utilización, prevista en el marco de la  
invención, de tales tamices moleculares, entre otras cosas,  
como sustituto de fosfatos en agentes de lavado, enjuagado  
30 y limpieza. Los procesos de lavado y limpieza, especialmen-

1 te en máquinas, dan lugar a la permanencia en suspensión  
del tamiz molecular (debido a una tendencia pequeña a la se-  
dimentación) en el baño, a fin de permitir separación com-  
pleta por enjuagado después del desarrollo del proceso.

5 Objeto de la invención es un polvo de zeolita cris-  
talino 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 y un valor hasta 6, con 50% en peso de par-  
tículas que están por debajo de a lo sumo  $4,3 \mu m$  y con un  
10 espectro de partículas

Fracción	Proporción
( $\mu m$ )	(% en peso)
< 3	18 a 38
15 < 5	70 a 82
< 10	93 a 99
< 15	96 a 100

Otro objeto de la invención es un procedimiento  
20 para la preparación del polvo de zeolita según la invención  
mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de sín-  
tesis de aluminato de metal alcalino/agua/silicato de metal  
alcalino que contiene  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  y agua con una eta-  
pa de atemperamiento eventualmente anexa, pudiéndose hacer  
25 que actúen fuerzas de cizallamiento, en lugar de la agita-  
ción, eventualmente durante la cristalización o la etapa de  
atemperamiento, que se caracteriza por el hecho de que se  
dispone previamente una lejía acuosa de aluminato de sodio  
con una temperatura de 30 a 100°C, que contiene 100 g de  
30  $Al_2O_3$ /litro y 1 a 200 g de  $Na_2O$ /litro, se añade dosificada-

1 mente con agitación una solución de silicato de metal alcalino dentro de un período de tiempo de 10 a 200 minutos, ob  
teniéndose una mezcla de reacción transparente, que tiene  
la composición de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  a 10.000,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,2$   
5 a 20 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 4$  a 300, a continuación se añade con agi-  
tación en un período de tiempo de 5 a 200 minutos una lejía  
de aluminato de sodio con una temperatura de 30 a 100°C,  
que contiene 10 a 250 g de  $\text{Na}_2\text{O}$ /litro y 10 a 200 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
/litro, y la mezcla de síntesis obtenida de esta manera se  
10 cristaliza a una temperatura comprendida entre 20 y 175°C  
en el plazo de por lo menos 15 minutos.

En lugar de la agitación se puede hacer que actúen,  
en el procedimiento según la invención, fuerzas de cizalla-  
miento, para lo que pueden utilizarse dispositivos conoci-  
15 dos. Esta medida conocida aumenta la finura de las partícu-  
las, pero no es necesaria para la realización del procedi-  
miento según la invención.

En una forma de realización preferida del procedi-  
miento puede tener lugar la adición de la lejía de alumina-  
20 to de sodio con un contenido de 10 a 250 g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 10  
a 200 g/l de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por etapas, por ejemplo en dos etapas,  
siendo la velocidad de adición en la segunda etapa 2 a 10  
veces mayor que en la primera etapa.

En el procedimiento según la invención se puede  
25 hacer que actúen fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla  
de síntesis, que contiene los componentes individuales en  
proporciones molares, tal como se utilizan en procedimien-  
tos conocidos (por ejemplo memoria de patente alemana  
10 38 017 y DT-AS 10 95 795), durante la cristalización y  
durante la etapa de atemperamiento eventualmente anexa.  
30

1 Por el concepto "cizallar" debe entenderse cual-  
quier esfuerzo mecánico desmenuzador de partículas discre-  
tas que se encuentran en suspensión, que predominantemente  
se basa en un genuíno efecto de cizallamiento. El cizalla-  
5 miento puede realizarse discontinua o continuamente.

Como aparato cizallador se prefiere un agitador de  
turbina, por ejemplo el agitador de turbina EKATO. Se puede  
cizallar también con un disolvidor de discos dentados, una  
bomba dispersadora, una bomba centrífuga etc. Mientras que  
10 la cristalización puede realizarse en el caso presente por  
ejemplo a 93°C, se ha manifestado como ventajoso realizar  
el atemperamiento a una temperatura comprendida entre 85 y  
105°C en las aguas madres de cristalización, siendo favora-  
bles tiempos de atemperamiento comprendidos entre 0,2 y 6,  
15 preferentemente entre 0,8 y 4, especialmente de 3, horas.

El tiempo de atemperamiento empieza en el momento  
en el que está concluida la cristalización, reconocible por  
el desarrollo de una capacidad máxima de intercambio de io-  
nes, el logro de una máxima intensidad de líneas de rayos X,  
20 y la obtención de aproximadamente 22,5% de adsorción de va-  
por de agua. En la práctica se toma como base un valor ex-  
perimental determinado por medio de una optimización de re-  
ceta.

Un cizallamiento que actúa hasta el final de la fa-  
25 se de cristalización puede intensificarse de tal manera que  
el diámetro medio de partículas pueda reducirse a valores  
muy pequeños. En este caso se reducen asimismo los valores  
relativos al grano límite y a su proporción porcentual en  
el producto. Un cizallamiento realizado durante la etapa de  
30 atemperamiento tiene, no obstante, exclusivamente influen-

1 cía sobre el grano límite y sobre su proporción.

Finalmente la invención se refiere a la utilización del polvo de zeolita cristalino, del tipo A, según la invención, como intercambiador de iones, por ejemplo para el  
5 ablandamiento del agua, especialmente como sustituto de fosfatos en agentes de lavado, enjuagado y limpieza.

Tales agentes de lavado son combinaciones de materias primas para lavado tensioactivas, pero contienen también la mayor parte de las veces además otros aditivos predominantemente inorgánicos, que contribuyen al éxito del lavado o que son necesarios para el proceso de preparación y para la constitución externa del material producido. Según la correspondiente finalidad de uso la composición de los agentes de lavado es diferente, especialmente depende del  
10 tipo de fibra, de la tinción y de la temperatura de lavado, así como de si se lava a mano, por ejemplo en un autoclave, en una lavadora doméstica o en una lavandería. La mayor parte de los agentes de lavado son polvos a granel. Existen además también productos líquidos y en forma de pasta (véase Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición, volumen 18. Urban + Schwarzenberg, Munich 1967).  
15  
20

El polvo de zeolita cristalino del tipo A según la invención tiene la ventaja de que ya en su preparación carece de porción de tamaño de grava y contiene partículas pequeñas. En su utilización como sustituto de fosfatos en  
25 agentes de lavado y de limpieza se puede mantener por ello fácilmente en suspensión en los baños correspondientes, así como separarlo por enjuagado de manera especialmente fácil de lavadoras y máquinas de limpieza y de su carga.

30 El procedimiento según la invención se explica más

1 detalladamente a continuación por medio de ejemplos:

Ejemplo 1

5 En una pila de 2 m<sup>3</sup> de capacidad se disponen previamente 550 litros de una lejía de aluminato de sodio de 70°C, que contiene 78 g/l de Na<sub>2</sub>O y 5 g/l de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A esta lejía se añaden dosificadamente en el espacio de 40 minutos 300 litros de vidrio soluble ( $\rho = 1,35$  kg/l) que contienen 7,4% de Na<sub>2</sub>O y 25,7% de SiO<sub>2</sub>. Entonces la solución es transparente.

10 A esto se añaden dosificadamente en primer lugar en 15 minutos 100 litros, y a continuación en 60 minutos 900 litros de lejía de aluminato de sodio de 70°C, que contiene 160 g/l de Na<sub>2</sub>O y 106 g/l de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se calienta a 85°C y cristaliza en 3 horas. Se obtiene una zeolita A pura con el siguiente espectro de partículas:

Fracción	Proporción
	(% en peso)
< 3 $\mu$ m	21%
< 5 $\mu$ m	76%
< 10 $\mu$ m	97%
< 15 $\mu$ m	98%

25

estando una proporción de 50% en peso por debajo de 3,8  $\mu$ m.

La determinación del tamaño de partículas tiene lugar mediante medición con el contador Coulter Counter.

30

16117

Ejemplo 2:Agente de lavado que contiene perborato

45,0 % en peso de aluminio-silicato de sodio, 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 de sodio;

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

21,0% en peso de ABS (dodecilbenceno sulfonato);

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 ácidos grasos de 18 a 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 de magnesio;

2,0% en peso de carboximetilcelulosa;

0,6% en peso de aclarador óptico;

9,0% en peso de sal formadora de complejo, soluble

(por ejemplo citrato de sodio, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, trifosfato de sodio, ácido polioxycarbónico, etc);

35,0% en peso de sulfato de sodio;

Resto            agua

El agente de lavado se prepara mediante mezclado de

1 los tres componentes en forma de polvo.

Ejemplo 3:

5 Agente de lavado sin perborato

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

10 5,0 % en peso de oxoalcohol de 11 a 15 átomos de carbono etoxilado (1 mol de oxoalcohol + 13 moles de óxido de etileno); sustituible por alcohol sebácico + 14 moles de óxido de etileno.

15 40,0% en peso de aluminio-silicato de sodio, 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 de sodio;

5,0% en peso de citrato de sodio;

20 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 aclarador óptico;

23,0% en peso de sulfato de sodio;

25 Resto agua.

El agente de lavado se prepara mediante rociado de los productos de etoxilación (agentes tensioactivos no iónicos) sobre las partículas de polvo, que constan de los demás componentes.

30

16117

1

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  $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$ , significando M un catión metálico, n su valencia e y un valor de hasta 6, con 50% en peso de partículas que están por debajo de a lo sumo  $4,3 \mu m$  y con un espectro de partículas

	Fracción	Proporción
15	( $\mu m$ )	(% en peso)
	< 3	18 a 38
	< 5	70 a 82
	< 10	93 a 99
	< 15	96 a 100

20

mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de síntesis de aluminato de metal alcalino/agua/silicato de metal alcalino que contiene  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  y agua con una etapa de atemperamiento eventualmente anexa, pudiéndose hacer que en lugar de la agitación actúen durante la cristalización o durante la etapa de atemperamiento fuerzas de cizallamiento, que se caracteriza por el hecho de que se dispone previamente una lejía acuosa de aluminato de sodio con una temperatura de 30 a  $100^\circ C$ , que contiene 0,1 a 100 g de  $Al_2O_3$ /litro y 1 a 200 g  $Na_2O$ /litro, se añade dosificadamen-

25

30

1 te en el espacio de un periodo de tiempo de 10 a 200 minu-  
tos, con agitación, una solución de silicato de metal alcali-  
lino, obteniéndose una mezcla de reacción transparente, que  
tiene la composición de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  a  $1.000$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 =$   
5  $= 0,2$  a  $20$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 4$  a  $300$ , a continuación a lo largo  
de un periodo de tiempo de 5 a 200 minutos se añade con agi-  
tación una lejía de aluminato de sodio con una temperatura  
de  $30$  a  $100^\circ\text{C}$ , que contiene  $10$  a  $250$  g. de  $\text{Na}_2\text{O}$ /litro y  $10$  a  
 $200$  g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /litro y la mezcla de síntesis obtenida de es-  
10 ta manera se cristaliza a una temperatura comprendida entre  
 $20$  y  $175^\circ\text{C}$  en el espacio de por lo menos  $15$  minutos.

2ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POL-  
VO CRISTALINO DE ZEOLITA DEL TIPO A".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
15 cede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 23.NOV.1977

P. A.

20 **Alberio de Elizaburu**  
Por Fdo.

20

25

30  
16117  
L.B.G.

*[Handwritten mark]*