



ESPAÑA

26 ABR. 1978 ES
CONCEDIDA

NUMERO	463.997
FECHA DE PRESENTACION	10-11-1977

AI

PATENTE DE INVENCION

A1 463.997 780704 CO1B 33/26

40 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 26 51 420.5-41	11-11-1976	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	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 SCHEIDENSTATT VORMALS ROESSLER 2) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (PAT/EL 6192 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.-67.219)

1 La invención se refiere a un polvo cristalino de zeo-
 lita del tipo A con la composición $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O$: - -
 Al_2O_3 : $1,85 \pm 0,5 SiO_2$. y H_2O , significando M un catión
 5 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 -
 6,2 μm , al procedimiento para la preparación del polvo -
 cristalino de zeolita mediante cristalización hidrotérmica
 de una mezcla de silicato y aluminato de metal alcali-
 no, así como a la utilización en agentes de lavado, de en-
 10 juagado y de limpieza.

Tamices moleculares zeolíticos, con sus propiedades
 especiales para el intercambio de iones y adsorción, son
 ya conocidos desde hace mucho tiempo. Su síntesis se ba-
 sa en que una mezcla acuosa de síntesis, con los componen-
 15 tes a $Na_2O \times b Al_2O_3 \times c SiO_2$ se calienta a temperaturas
 comprendidas entre 50 y 300°C. Según la composición de -
 la mezcla de partida, la temperatura de reacción y el tiem-
 po de reacción se obtienen compuestos, estructurados de ma-
 nera diferente, de la fórmula general $Na_x Al_x Si_y O_{2(x+y)}$:-
 20 $n H_2O$, que se pueden distinguir sobre la base de sus es-
 pectros de rayos X. En este caso el sodio puede ser reem-
 plazado por otros cationes metálicos monovalentes o diva-
 lentes.

Para la utilización como agentes de adsorción, sopor-
 25 tes de catalizador o intercambiadores de iones, los tami-
 ces moleculares se transforman en cuerpos moldeados con -
 un aglutinante adecuado. La preparación de los cuerpos -
 moldeados significa un gasto técnico grande con una reduc-
 ción simultánea del efecto debido a la porción de agluti-
 30 nante. Asimismo debido a los largos caminos de difusión

1 - se decelera considerablemente la velocidad de reacción, -
lo que por ejemplo hace prolijo el secado de líquidos orgánicos. Por ello es razonable utilizar tamiz molecular en forma de polvo en algunas utilizations.

5 Es común a los procedimientos conocidos de prepara-
ción (por ejemplo memoria de patente alemana 1 038 017) -
el hecho de que en el caso de la síntesis de tamices mole-
culares se obtienen cristales, cuyo diámetro medio está -
por encima de aproximadamente 2 μm , teniendo una propor-
10 ción notable, usualmente entre 3 y 12% en peso un tamaño
límite de granos está por encima de 45 μm . A esta por-
ción se designa como porción 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
15 para este procedimiento se puede determinar que aproxima-
mente 25% en peso de partículas tiene diámetros por debajo
de 10 μm , y 50% en peso tiene un diámetro de partícu-
las de 13 μm . (D.W. Breck, Zeolite Molekular Sieves, pá-
gina 388, John Wiley & Sons, Nueva York, Londres, Sidney,
20 Toronto, 1974).

A la invención le incumbe ahora la misión de desarro-
llar un procedimiento con el que se pueden sintetizar ta-
mices moleculares de zeolita del tipo A, en forma de pol-
vo, sin porción de tamaño de grava (partículas $< 45 \mu\text{m}$) y
25 con tamaños de granos menores, previstos especialmente pa-
ra la utilización como intercambiadores de iones, por ejem-
plo para el ablandamiento de aguas. La ausencia de porción
de tamaño de grava así como un tamaño de granos menor es
imprescindible para la utilización, de tales tamices mole-
30 culares prevista en el marco de la invención, entre otras

1 cosas como sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado,
de enjuagado y de limpieza. Los procesos de lavado y lim
pieza, especialmente en máquinas, dan lugar, en efecto, a
una permanencia en suspensión del tamiz molecular (debido
5 a la pequeña tendencia hacia la sedimentación) en el baño,
a fin de permitir una eliminación total por enjuagado des
pués de desarrollarse el proceso.

Objeto de la invención es un polvo cristalino de zeo
lita del tipo A con la composición $1,0 \pm 0,2 M_{2/n}O$:
10 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 de hasta 6, con 50%
en peso de partículas que están por debajo de a lo sumo -
6,2 μm y con un espectro de partículas.

15.	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
	< 3	10 a 60
	< 5	25 a 95
	< 10	80 a 99
	< 15	92 a 100

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para
la preparación del polvo de zeolita según la invención 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 atemperá
25 miento eventualmente anexa, pudiéndose hacer actuar even
tualmente durante la cristalización o la etapa de atempe
ramiento en lugar de la agitación, fuerzas de cizallamien
to, que se caracteriza por el hecho de que se dispone pre
viamente una lejía de aluminato de sodio con un contenido
30 de 1 a 200 g de Na_2O /litro y 0,1 a 100 g de Al_2O_3 /litro -

1 con una temperatura comprendida entre 50 y 90°C, se añade
dosificadamente con agitación una solución de vidrio solu-
ble, se añade con agitación a la mezcla de reacción turbia
obtenida con la composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ a 50, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 =$
5 $= 0,2$ a 20 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 4$ a 300 en dos etapas una lejía -
de aluminato de sodio con una temperatura comprendida en-
tre 10 y 100°C y un contenido de 10 a 250 g/l de Na_2O y -
10 a 200 g/l de Al_2O_3 y la mezcla de síntesis obtenida de
esta manera se deja cristalizar a una temperatura compren-
10 dida entre 20 y 175°C en el espacio de por lo menos 15 mi-
nutos.

En una forma preferida de realización del procedimien-
to según la invención puede añadirse dosificadamente la
lejía de aluminato de sodio, que tiene un contenido de 10
15 a 250 g/l de Na_2O y 10 a 200 g/l de Al_2O_3 , de tal manera
que la velocidad de adición en la segunda etapa es 2 a 10
veces más elevada que en la primera etapa.

En lugar de la agitación se pueden hacer actuar en
el procedimiento según la invención fuerzas de cizallamien-
20 to, para lo cual pueden utilizarse dispositivos conocidos.
Esta medida conocida aumenta la finura de partículas, pero
no es necesaria para la realización del procedimiento, se-
gún la invención.

La mezcla de síntesis formada mediante la adición de
25 la lejía de aluminato de metal alcalino a la mezcla de --
reacción turbia puede contener los componente individuales
en proporciones molares, tales como se utilizan en el caso
de procedimientos conocidos. Tales procedimientos conoci-
dos se describen en la memoria de patente alemana - - -
30 1 038 017 y en la DT-AS 1 095 795.

1 En el caso del procedimiento según la invención se pueden hacer actuar fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla de síntesis durante la cristalización y durante la etapa de atemperamiento eventualmente anexa.

5 Por el concepto "cizallamiento" debe entenderse cualquier sollicitación mecánica desmenuzadora de partículas discretas que se encuentran en suspensión, que se basa predominantemente en un efecto de cizallamiento genuino. El cizallamiento puede realizarse discontinuamente o continuamente.

10 Como aparato de cizallamiento se prefiere un agitador de turbina, por ejemplo el agitador de turbina EKATO. Sin embargo puede cizallarse también con disolvedores de discos dentados, bombas dispersadoras, bombas centrífugas o similares.

15 Mientras que en el caso presente la cristalización puede realizarse por ejemplo a 93°C, se ha manifestado como ventajoso efectuar el atemperamiento a una temperatura comprendida entre 85 y 105°C en las aguas madres de cristalización, siendo favorables tiempos de atemperamiento comprendidos entre 0,2 y 6, preferentemente entre 0,8 y 1,0, especialmente una hora.

20 El tiempo de atemperamiento empieza en el momento en el que ha concluido la cristalización, reconocible en el desarrollo de la capacidad máxima de intercambio de iones, consecución de la 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 por medio de optimización de receta.

1 Un cizallamiento que actúa hasta el final de la fase
de cristalización puede intensificarse de tal manera que
el diámetro medio de partículas pueda reducirse a valores
muy pequeños. En este caso se pueden reducir asimismo los
5 valores relativos al tamaño límite de granos y a su pro-
porción porcentual en el producto. Un cizallamiento rea-
lizado durante la etapa de atemperamiento tiene no obstan-
te exclusivamente influencia sobre el tamaño límite de --
granos y su proporción.

10 Finalmente, la invención se refiere a la utilización
del polvo cristalino de zeolita del tipo A según la inven-
ción, como intercambiador de iones, por ejemplo para el
ablandamiento de aguas, especialmente como sustitutivo de
fosfatos en agentes de lavado, de enjuagado y de limpieza.

15 Tales agentes de lavado son combinaciones de materias
primas para lavar tensioactivas, pero la mayor parte de --
las veces contienen también otros aditivos, predominate-
mente inorgánicos, que contribuyen al éxito del lavado o
son necesarios para el proceso de preparación y para la --
20 constitución externa de la producción. Según la corres-
pondiente finalidad de uso, la composición de los agentes
de lavado es diferente, especialmente depende del tipo de
fibras, de la coloración y de la temperatura de lavado, --
así como de si se lava a mano, por ejemplo en un recipien-
25 te a presión, en una lavadora doméstica o en una lavande-
ría. La mayor parte de los agentes de lavado son polvos
a granel. Sin embargo junto a éstos existen también pro-
ductos líquidos y en forma de pasta (véase Ullmann's --
Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición, volumen
30 18°. Urban + Schwarzenberg, Munich 1967).

1 El polvo cristalino de zeolita del tipo A según la -
invención tiene la ventaja de que ya en su preparación ca-
rece de porción de tamaño de grava y contiene partículas
5 más pequeñas. En caso de utilización como sustitutivo de
fosfatos en agentes de lavado y limpieza se puede mante-
ner por tanto fácilmente en suspensión en los baños corres-
pondientes, así como se puede eliminar totalmente por en-
juagado de manera especialmente fácil a partir de máqui-
10 nas de lavado y limpieza, y de sus cargas.

El procedimiento según la invención se explica más -
detalladamente a continuación por medio de ejemplos:

Ejemplo 1

15 En una cuba de 2 m³ de capacidad se disponen previa-
mente 500 litros de una lejía de aluminato de sodio con
un contenido de 77 g de Na₂O/litros y 6 g de Al₂O₃/litros
y se calientan a 70°C. A esto se añaden dosificadamente
con agitación durante 20 minutos 330 litros de una solu-
ción de vidrio soluble de 20°C ($\rho = 1,35 \text{ kg/l}$) con un
20 contenido de SiO₂ = 25,5% y Na₂O = 7,4%, formándose una
solución turbia de 60°C. A esta mezcla de reacción tur-
bia se añaden en el espacio de 10 minutos 100 litros y a
continuación en el espacio de 70 minutos 900 litros de
una lejía de aluminato de sodio con 161 g/l de Na₂O y 107
25 g/l de Al₂O₃ y a una temperatura de 85°C. La mezcla de
síntesis obtenida se calienta a 85°C y se cristaliza du-
rante 3 horas. Se obtiene zeolita A pura con el siguien-
te espectro de partículas

1

Fracción

Proporción

(μ m)

(% en peso)

< 3

10

< 5

48

5

< 10

89

< 15

92

estando 50% en peso por debajo de 4,9 μ m.

La determinación del tamaño de partículas se efectúa por medio del método de contador Coulter Counter.

10

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

15

16,8% en peso)

20,0% en peso de perborato de sodio;

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

20

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

7,5% en peso de alcohol sebácico 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 de ácidos grasos de 18 a 22 átomos de carbono);

9,0% en peso de vidrio soluble ($Na_2O \cdot 3,3 SiO_2$);

4,5% en peso de sulfato de magnesio;

2,0% en peso de carboximetilcelulosa;

30

0,6% en peso de aclarador óptico;

17117

9,0% en peso de sal soluble formadora de complejos
(por ejemplo citrato de sodio, ácido nitrilo-
triacético, ácido etilendiaminotetraacético,
fosfato de sodio, POC etc.);

35,0% en peso de sulfato de sodio;

Resto agua

El agente de lavado se prepara mezclando los tres com-
ponentes en forma de polvo

Ejemplo 3:

Agente de lavado sin perborato

2,0% en peso de oxoalcohol con 11 a 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

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

(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 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;

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 aclarado óptico;

23,0% en peso de sulfato de sodio;

1 - 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 restantes componentes.

5

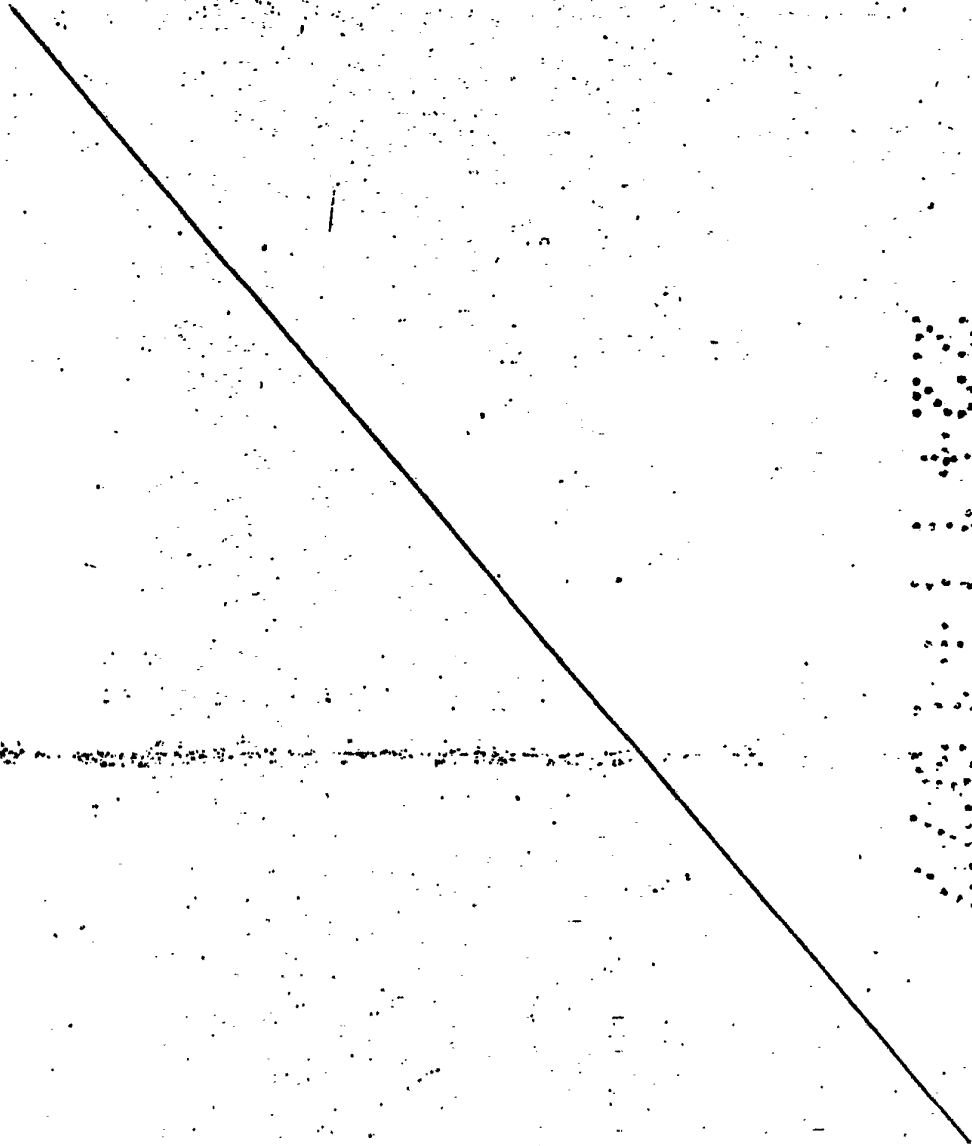
10

15

20

25

30



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 y hasta 6, con 50% en peso de partículas que están por debajo a lo sumo de $6,2 \mu m$ y con un espectro de partículas

Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
< 3	10 a 60
< 5	25 a 95
< 10	80 a 99
< 15	92 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, con una etapa de atemperamiento eventualmente anexa, pudiéndose hacer actuar eventualmente durante la cristalización o la etapa de templado atemperamiento, en lugar de agitación, fuerzas de cizallamiento, que se caracteriza por el hecho de que se dispone

1 -previamente una lejía de aluminato de sodio con un conte-
nido de 1 a 200 g de Na_2O /litro y 0,1 a 100 g de Al_2O_3 /li-
tro con una temperatura comprendida entre 50 y 90°C, se -
añade dosificadamente con agitación una solución de vidrio
5 soluble, se añade con agitación a la mezcla de reacción -
turbia obtenida de la composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ a 50, -
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,2$ a 20 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 4$ a 300 en dos etapas -
una lejía de aluminato de sodio con una temperatura com-
prendida entre 10 y 100°C y con un contenido de 10 a 250
10 g/l de Na_2O y 10 a 200 g/l de Al_2O_3 y la mezcla de sínte-
sis obtenida de esta manera se deja cristalizar a una tem-
peratura comprendida entre 20 y 175°C en el espacio de --
por lo menos 15 minutos.

15 2ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLVO"
CRISTALINO DE ZEOLITA DEL TIPO A".

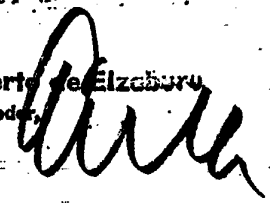
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede
y para los fines que se han especificado.

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

20 Madrid, 22 NOV 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Feder.



25

30

ARS/
17117

