



ESPAÑA

5 DIC. 1978

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

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 465.558	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION 29-12-77		

(20) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76/39527 77/08932	30-12-76 25-3-77	Francia " "
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1B; CMD	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN SILICO-ALUMINATO CRISTALINO"		
(71) SOLICITANTE (S) RHONE-POULENC INDUSTRIES (R 2431/2431 A1)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, Avenue Montaigne, 75-Paris (8eme), Francia		
(72) INVENTOR (ES) Max Michel		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 67.337)		

ACM

1 El presente invento se refiere a un nuevo silico-aluminato cristalino sintético, finamente dividido, así como a su modo de obtención y su aplicación en detergencia.

5 El modo general de preparación de zeolitas de síntesis es conocido desde hace mucho tiempo (Kurnakow, Journal de l'Académie des Sciences d'URSS, 1381 (1937)). Según este modo de preparación, se pone en contacto una solución de silicato y aluminato con el fin de obtener un gel, el cual experimenta una cristalización.

10 La formación de estos silico-aluminatos depende de un gran número de factores, tales como la concentración de los reactivos, temperatura de la puesta en contacto, temperatura en la fase de maduración, duración de la maduración, homogeneidad del medio. También se han aplicado métodos tales como la siembra con el fin de obtener silico-aluminatos de características bien determinadas, por ejemplo de la faujasita en un medio que contiene ya una zeolita del tipo 4 A en la solicitud de patente francesa 2.281.315.

15 La influencia de ciertos factores y en particular de la presencia de sosa, y de la alcalinidad del medio ha sido ya puesto de manifiesto por Kurnakow.

20 En la patente francesa 1.404.467, se ha observado que la concentración en sosa del medio líquido en el que aparecía el precipitado de silico-aluminato, tenía una influencia determinante sobre la regularidad y pureza cristalina de la zeolita 4 A obtenida, y que cuanto más constante era mantenida esta concentración, más grande era la pureza y la homogeneidad de la zeolita.

25 Hasta una fecha relativamente reciente, los pro

1 cedimientos propuestos eran de tipo discontinuo. Se ha ex
plicado esta situación teniendo en cuenta la estructura
compleja de los cristales, que de ordinario requieren un
5 tiempo relativamente largo para formarse a partir de com-
puestos desordenados y repartidos de forma aleatoria a tra-
vés de las fases líquidas y sólidas de la mezcla de reac-
ción.

Por esto, es por lo que en la patente de EE.UU.
3.071.434, se ha propuesto mejorar la cinética de forma-
10 ción de las zeolitas del tipo 4 A sembrando la mezcla con
un caldo recirculado a partir de un punto situado agua aba-
jo de la zona de reacción.

Este método ha sido criticado sin embargo en ra-
zón de su dificultad de aplicación, en la patente de EE.UU.
15 3.425.800 que ha propuesto utilizar un cristalizador de
tres capas, calentándose a 100°C la suspensión del gel pre-
cipitado en frío y se introduce luego en un cristalizador
en el que se produce la formación de silico-aluminato cris-
talino. Según este procedimiento, el silico-aluminato cris-
20 talino se recoge por decantación.

En la patente francesa 2.096.360, se ha propues-
to evitar el paso por un procedimiento de varias etapas,
calentando previamente la solución acuosa de silicato de
sodio aproximadamente a la temperatura de precipitación y
25 añadiéndola en caliente a la solución de aluminato manteni-
da igualmente a la temperatura de precipitación.

Los productos así obtenidos han sido apreciados
la mayoría de las veces por su gran calidad absorbente que
actúa de manera selectiva sobre las moléculas, en razón de
30

1 su dimensión y de su forma, lo que les ha valido ser deno-
minados corrientemente "tamices moleculares".

5 Pero se ha pensado también recurrir a este tipo
de productos a causa de otras cualidades, principalmente
intercambiadores de cationes. Una de las utilizaciones más
corrientes en este campo se refiere al empleo de estos com-
puestos en las composiciones detergentes.

10 En efecto se sabe, desde tiempos bíblicos, incor-
porar derivados a base de silico-aluminato en los productos
detergentes. Pero esta posibilidad ha conocido un gran in-
terés después de que, por una parte, el tripolifosfato de
sodio como auxiliar de detergencia haya visto perdida su
supremacía en razón a su acción contaminante, y de que, por
15 otra parte, se haya progresado en la técnica de fabricar
silico-aluminatos de forma fiable y reproducible.

Los auxiliares de detergencia tales como el STPP
actúan de varias maneras, y principalmente como intercambia-
dores de cationes. Como los silico-aluminatos presentan es-
ta cualidad, era pues natural pensar hacer uno de ellos,
20 tanto más cuanto que no había que temerles en el plano eco-
lógico.

También, se ha visto recientemente proponer di-
versos tipos de silico-aluminatos generalmente cristalinos
que se distinguen por un poder de intercambio de cationes
elevado y/o una velocidad de intercambio elevada.
25

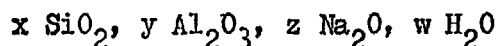
Desgraciadamente, estos silico-aluminatos presen-
tan un doble inconveniente. En primer lugar, no son suscep-
tibles de sustituir totalmente al STPP, porque no parecían
actuar en el medio detergente más que como intercambiado-
res de cationes, mientras que la acción del STPP es más di-
30

1 - versa y en particular dispersante y acomplejante. Además,
estos silico-aluminatos son insolubles, lo que se traduce
en un fenómeno llamado de incrustación o mineralización,
y que conduce a depositar partículas de dicho silico-alumi-
5 nato sobre el tejido, en particular sobre el algodón.

Se ha pensado que el fenómeno de incrustación po-
día disminuirse recurriendo a una granulometría fina. Pero
actualmente, la influencia de la granulometría sobre la de-
tergencia y principalmente sobre el fenómeno de incrustación
es todavía mal conocida.
10

Se observa simplemente que las partículas deben
estar bien individualizadas. En lo que se refiere más pre-
cisamente a la sustitución de tripolifosfato de sodio por
un silico-aluminato alcalino, se observa que las condicio-
15 nes operatorias son por tanto más críticas que la cantidad
relativa de tripolifosfato disminuida con relación a la del
silico-aluminato.

Ahora, se ha encontrado un nuevo silico-alumina-
to de sodio, de tipo cristalino, de granulometría fina y
20 altamente dispersado, que responde a la fórmula general



en la que Si $y = 1$, $x = 1,5$ a 6 , $z = 1$, $w = 0$ a 5 .

25 Ventajosamente, el silico-aluminato corresponde
a la fórmula $x = 1,85$, $y = 1$, $w = 4$ a 5 , $z = 1$.
y es del tipo 4 A.

La observación al microscopio revela la existen-
cia de pequeños cubos individualizados de granulometría
30 sustancialmente comprendida entre $0,2$ y 8μ , de superficie

1 BET elevada, comprendida entre 0,5 y 10 m²/g.

5 Los silico-aluminatos según el invento presentan granulometrías muy específicas, en un amplio campo de valores medios de granulometría, lo que les hace aptos para ser utilizados también en campos tan diversos, como por ejemplo la detergencia, la desecación por asociación a un aglutinante y la separación.

10 En el caso de la detergencia se observa que tiene interés tomar un silico-aluminato según el invento de granulometría débil principalmente de 0,2 a 3 μ, de superficie elevada comprendida entre 1 y 10 m²/g y de poder de intercambio de catión y de velocidad de intercambio elevados.

15 Tal silico-aluminato se adapta particularmente bien a la aplicación en detergencia en la que presenta propiedades que soportan la comparación con los mejores silico-aluminatos conocidos, pero en la que presentan un grado de incrustación muy netamente inferior.

20 El nuevo silico-aluminato según el presente invento puede obtenerse según un procedimiento discontinuo, pero de manera práctica, se puede aplicar ventajosamente un procedimiento continuo.

25 El procedimiento según el invento, se caracteriza, de una manera general por el hecho de que la etapa de gelificación tiene lugar en un medio concentrado y homogéneo.

Ventajosamente, según el presente invento:

- se forma primeramente una solución de aluminato de sodio,

30 - a continuación se enfría esta solución a una

1 - temperatura inferior a la temperatura ambiente,

- se añade, con agitación, de forma que se mantenga el medio homogéneo, una solución de silicato de sodio,

5 - se lleva el medio a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C, permitiendo la gelificación del medio,

- se mantiene esta temperatura durante un tiempo comprendido entre 0,2 y 5 horas hasta redispersión completa del silico-aluminato formado en estado de suspensión.

10 De forma preferente, la mezcla inicial está constituida por una solución de aluminato de sodio enfriada entre -10°C y + 10°C y por una solución de silicato de sodio a temperatura ambiente, de forma práctica, superior a 10°C.

15 La mezcla se efectúa con agitación, con ayuda de cualquier dispositivo adecuado que permita la homogeneización del medio, en un tiempo inferior al tiempo de gelificación del medio a la temperatura de equilibrio de dicha mezcla. Este tiempo es ventajosamente inferior a 15 minutos

20 Las concentraciones en los dos reactivos se eligen de forma que se obtenga al final de la evolución una fase líquida que contenga al menos preferiblemente 70 g/l de Na₂O y 10 g/l de Al₂O₃ en equilibrio con al menos 200 g/l de tamiz molecular.

25 En el caso en el que se investiga una granulometría baja de 0,2 a 3 μ las concentraciones de los reactivos se elegirán de forma que se obtenga al final de la evolución una fase líquida que contenga al menos 100 g/l de Na₂O y 30 g/l de Al₂O₃, en equilibrio con al menos 200 g/l de tamiz molecular, mientras que para una granulometría más
30 elevada se elegirá preferiblemente una fase líquida que con

1 - tenga al menos 100 g/l, preferiblemente de 70 a 100 g/l de Na_2O y menos de 30 g/l, preferiblemente de 10 a 30 g/l de Al_2O_3 .

5 Evidentemente, el procedimiento según el invento puede aplicarse de manera discontinua; pero presenta la ventaja de la posibilidad de una aplicación en continuo.

De forma práctica, se trabaja como sigue:

10 - en primer lugar se realiza la mezcla de una solución de aluminato de sodio enfriado en el intervalo indicado antes y de una solución de silicato de sodio que se encuentra a una temperatura próxima a la ambiente,

15 - antes de la gelificación, se pulveriza esta mezcla en una primera zona de una densidad inferior a la densidad de la mezcla acuosa calentada a una temperatura tal que después de contacto, dicha mezcla acuosa sea llevada a la temperatura de reacción elegida, estando constituida dicha primera zona por un medio portador de calor no miscible en agua, tal como un baño de aceite o petróleo,

20 - se mantiene esta temperatura en el baño, en una segunda zona aguas abajo, hasta que la transformación en la fase cristalina sea completa, asegurando un avance de pistón en esta zona aguas abajo,

25 - se recoge en estado de suspensión el medio de reacción que contiene los cristalitos de silico-aluminatos,

- se separan los cristalitos de la suspensión por cualquier medio conocido tal como filtración o centrifugación, se lavan y recogen.

30 De forma ventajosa, la primera zona es una zona de transferencia en la que el medio está sometido a agitación durante un tiempo de estancia muy corto de 1 a 2 se-

1 gundos, mientras que la segunda zona es un avance de pistón y corresponde a un tiempo de estancia mucho más largo.

5 Como se ha dicho antes, los productos según el presente invento son particularmente apropiados para su aplicación en detergencia, aunque esta aplicación no sea de ningún modo limitativa.

10 Pero el presente invento se comprenderá más fácilmente con ayuda de los dibujos y ejemplos siguientes, dados como indicativos pero de ninguna manera limitativos.

15 Con el fin de poner de manifiesto las propiedades del producto según el invento, se ha procedido a ensayos comparativos con productos conocidos y se han practicado los ensayos siguientes:

- Repartición granulométrica:

20 Se realiza por medio de un contador Coulter, eligiendo como electrolito la solución siguiente, en peso:

agua 78 %

glicerina 20 %

NaCl 1 %

25 hexametáfosfato de Na 0,5 %

formol 0,5 %

Dispersión 2 mm (Ultrasonido) - 40.000 Hertz - 100 vatios.

- Efecto detergente :

30 La eficacia en detergencia ha sido demostrada en ensayos de lavado a 90°C sobre muestras de algodón ensuciadas por una mancha normalizada y preparadas por la Wäischer eiforschungsinstitut Krefeld.

Los ensayos han sido efectuados con ayuda de un aparato LINITEST (fabricado por Original Honan). En cada recipiente, se introducen dos muestras ensuciadas (4,2 g)

1 - así como 100 ml de la solución detergente cuya composición se da a continuación. El lavado va seguido de 4 enjuagues sucesivos de treinta segundos.

5 Se utiliza un agua de 28,5° TH de dureza. La composición detergente utilizada a razón de 9 g/l es la siguiente:

10	LAB	5,3 %
	Detergente no iónico (C 16/14 OE).	2 %
	Estearato de sodio	2,8 %
	Tripolifosfato de sodio	4,2 %
	Silico-aluminato de sodio	45 %
	Perborato	22,1 %
	Silicato de sodio	2,5 %
	Carboximetilcelulosa	1,2 %
15	Silicato de magnesio	1,7 %
	Sulfato de sodio	2,1 %
	H ₂ O	100 %

20 La reflectancia de las muestras antes y después del lavado con ayuda de un fotómetro fotoeléctrico Elrépho de la firma ZEISS con el filtro 6.

- Efecto de incrustación

Se utiliza una formulación de la composición siguiente:

25	Silico aluminato	2,4 g/l
	Tripolifosfato de Na	1,6 g/l
	LAB (alcohol-benceno-sulfonato) ..	0,8 g/l
	Alcohol etoxilado (cémulsol DB 25/17)	0,4 g/l
	Estearato de sodio	0,4 g/l
	Sulfato de sodio	0,8 g/l

30 Se efectúa el lavado en un aparato Lini Test.

1 Las muestras de algodón (el algodón utilizado está prepara
do por TEST FABRICS INC., referencia Bleached Cotton
Sheeting, Style 405) de 10 x 12 cm reciben cada una 450 cm³
de la solución antes descrita. La dureza del agua es 30^o TH
5 (NPT 90 003).

El lavado propiamente dicho se efectúa a 60^oC du-
rante 35 minutos (25 minutos de puesta en temperatura + 10
minutos a 60^oC).

10 A continuación se efectúan dos enjuagados, uno
rápido de aproximadamente 1 minuto en 350 cm³ de agua, el
otro lento de 5 minutos en 450 cm³ de agua de ciudad (30^o
TH).

Se escurre y se seca.

15 Por último, las muestras de algodón se calcinan
a 900^oC durante 2 horas. Se pesan las cenizas recogidas.

A estos ensayos, conviene añadir ensayos que se
hacen sobre el producto en sí:

- superficie BET,
- velocidad de intercambio.

20

Ejemplo 1

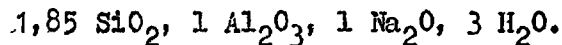
1 litro de una solución de aluminato de sodio que
contiene 200 g/l calculados en Na₂O y 200 g/l calculados
en Al₂O₃ se enfría en un matraz de fondo redondo a 4^oC.

25

Luego se añaden con agitación de forma que se man-
tenga siempre el medio homogéneo 0,4 l de una solución de
silicato de sodio a la temperatura de 20^oC y conteniendo
25,4 % de SiO₂ y 7,42 % de Na₂O sobre el peso base. Al fi-
nal de la adición, la temperatura se sube hasta 15^oC, es-
tando entonces el medio muy fluido. Se detiene la agitación
30

1 y se deja subir la temperatura hasta próxima a la ambiente,
lo que provoca una gelificación del medio. El matraz de
fondo redondo se mantiene entonces en un termostato con
agua regulada a 83°C, durante 2 horas; en este momento, la
5 masa rígida de gel inicial se transforma en una suspensión
de micro-cristales que se filtra con succión y se lava en
continuo sobre una pared filtrante de 1 micra de abertura
media. La concentración en silico-aluminato cristalino de
la suspensión de micro-cristales está próxima a 320 g/l.
10 La torta lavada se seca luego hasta peso constante en la
estufa a 100°C antes del análisis.

La zeolita secada y analizada responde sensible
mente a la fórmula:



15 Presenta a los rayos X la estructura del tamiz
molecular 4 A.

En el microscopio electrónico, se ponen de mani-
fiesto cubos muy pequeños individualizados de granulometría
homogénea inferior o del orden de una micra, bien reparti-
dos como se ilustra en la figura 1, con un aumento de 4500.

La superficie específica BET es igual a 7 m²/g.

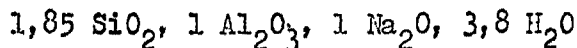
Como comparativo, se realiza el ensayo 2 siguien-
te:

25 1 litro de una solución de aluminato de sodio que
contiene 74 g/l calculados en Al₂O₃ y 127 g/l calculados
en Na₂O se lleva a 83°C con buena agitación en un matraz
de fondo redondo.

30 Entonces se introducen rápidamente 0,271 l de una
solución de silicato obtenida diluyendo 50 ml de una solu-

1 - ción comercial de silicato de sodio que contiene 477 g/l
calculados en SiO_2 y 239 g/l calculados en Na_2O . Cuando la
temperatura se sube a 83°C , se mantiene a dicha temperatu-
ra durante 2 horas siempre con agitación. La suspensión de
5 cristales se filtra luego con succión y se lava sobre un
filtro sin precaución especial. La torta lavada se seca lue-
go y se analiza como en el ejemplo anterior.

La zeolita seca responde a la fórmula:



10 Presenta a los rayos X la estructura del tamiz 4A
y el aspecto representado en la figura 2 (aumento de 4500).

En el microscopio electrónico, se ponen de mani-
fiesto cubos del tamaño de una micra bastante bien indivi-
dualizados de granulometría extendida (1 a 5 micras). La su-
15 perficie específica BET es igual a $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se realiza con los polvos de los ensayos 1 y 2 un
ensayo de velocidad de intercambio $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ de la for-
ma siguiente:

20 .1 g de polvo secado a 100°C , cuya pérdida al fue-
go a 1000°C está próxima al 19%, se deposita en 1 litro de
solución que contiene 594 mg de Cl_2Ca durante 1 minuto con
ayuda de una turbina ultraturax que gira a 9000 vueltas/mi-
nuto y provista de una cabeza T 45 K. Después de dispersión,
25 la suspensión se conserva sobre un agitador magnético duran-
te 1 minuto, 4 minutos y 14 minutos antes de separarla rápi-
damente (20 segundos) por filtrado con succión bajo vacío
sobre un filtro de miliporo RA/P 047, un volumen de líqui-
do transparente suficiente para analizar los iones Ca^{2+} que
quedan en la solución.

30 Se obtienen los resultados siguientes que muestran

1 una clara ventaja de cinética de intercambio para el silico-aluminato muy fino según el invento:

5

MEQ/G	CANTIDAD DE Ca ²⁺ CAMBIADA EN MEQ/G DE TM SECO		
	Después 2 min.	Después 5 min.	Después 15 min.
Ensayo 1	4,9	5,12	5,3
Ensayo 2	2,1	3,2	4

10

Poder teórico 5,8.

Efecto detergente

15

	Reflectancia antes del lavado	Reflectancia después del lavado
Silico-aluminato según el invento	39,4	59,1
Testigo	39,3	60,7

20 Se ve que el efecto detergente es sensiblemente el mismo.

Efecto de incrustación

25

Resultados en % en peso del tejido	
según el invento	0,35 %
testigo	0,9 %

Aquí, se ve aparecer una diferencia muy clara.

EJEMPLO 2

30 Se prepara un silico-aluminato del tipo 4A, de propiedades idénticas a las descritas en el ejemplo 1, trabajando según un procedimiento continuo que permite la apli

1 cación industrial del invento (ver figura 4).

Una solución de aluminato de sodio que contiene 200 g/l calculados en Na_2O y 200 g/l calculados en Al_2O_3 se enfría a -4°C en un intercambiador tubular (1) con un caudal de 10 l/hora. El flujo enfriado se mezcla en continuo con un flujo (3) de 4 l/hora de una solución de silicato de sodio tomado a 20°C y que contiene 25,4% de SiO_2 y 7,42 % de Na_2O en peso, en un reactor agitado (2).

La mezcla homogénea cuya temperatura se establece en la proximidad de 15°C alimenta por medio de una bomba peristáltica (4), un inyector (5) con capilares de 0,5 mm de diámetro que forman en continuo gotas que caen en la parte superior de un reactor (6) lleno de petróleo mantenido a 85°C por una circulación (7) de salmuera calentada.

La densidad del baño se ajusta de forma que el tiempo medio de caída de las gotas formadas por los capilares sea de 3 segundos. Al cabo de este tiempo, las partículas esféricas se gelifican y acumulan encima de una parrilla (8) dispuesta en el fondo del reactor y se transforman poco a poco en una suspensión fluida de silico-aluminato que se reúne en la parte cónica (9) del reactor (6). Se saca de modo continuo esta suspensión por un tubo de aspiración (10), a razón de 14 l/hora, después de una hora de alimentación continua de los reactivos con el fin de definir un tiempo de permanencia medio de los reactivos de 1 hora en el reactor.

La suspensión aspirada se filtra con succión a continuación y se lava por cualquier medio conocido.

EJEMPLO 3

30 Se trabaja como en el ejemplo 1, salvo que se añe

1 den 0,6 l de la solución de silicato en lugar de 0,4 litros.

Se obtiene así una concentración de la suspensión de silico-aluminato próxima a 450 g/l.

5 Se observa que la granulometría media de silico-aluminato es más grande como se muestra en la figura 3, siendo el aumento de 4500.

EJEMPLO 4

10 Se prepara un silico-aluminato del tipo 4 A según el invento, trabajando según el procedimiento continuo que permite la aplicación industrial del invento ilustrado en la figura 4.

15 Una solución de aluminato de sodio que contiene 110 g/l calculados en Na_2O y 150 g/l calculados en Al_2O_3 se enfría a 0°C en un intercambiador tubular (1) con un caudal de 10 l/h. El flujo enfriado se mezcla en continuo con un flujo (3) de 4 l/h de una solución de silicato de sodio tomado a 20°C y que contiene 25 % de SiO_2 y 11,6 % de Na_2O en peso, en un reactor agitado (2).

20 La mezcla homogénea cuya temperatura se establece próxima a los 12°C alimenta por medio de una bomba peristáltica (4), un inyector (5) de capilares de 0,5 mm de diámetro que forman de modo continuo gotas que caen en la parte superior de un reactor (6) lleno de petróleo mantenido a 85°C por una circulación (7) de salmuera calentada.

25 La densidad del baño se ajusta de forma que el tiempo medio de caída de las gotas formadas por los capilares sea de 3 segundos. Al cabo de este tiempo, las partículas esféricas se gelifican y acumulan encima de una pa-

30

1 rrilla (8) dispuesta en el fondo del reactor y se trans-
 forman poco a poco en una suspensión fluida de silico-alu-
 minato que se reune en la parte cónica (9) del reactor (6).
 Se saca en continuo esta suspensión por un tubo de aspira-
 5 ción (10), a razón de 14 l/h, después de dos horas de ali-
 mentación continua de los reactivos con el fin de definir
 un tiempo de permanencia medio de los reactivos de 2 ho-
 ras en el reactor.

10 En este ejemplo, la concentración de silico-alu-
 minato de sodio cristalino de la suspensión de microcris-
 tales está próxima a 340 g/l, la fase líquida que está prác-
 ticamente exenta de SiO₂ contiene 76 g/l de Na₂O y 12 g/l
 de Al₂O₃. La suspensión de microcristales obtenida se fil-
 tra con succión y se lava sobre una pared filtrante de 1 μ
 15 de abertura media. La torta lavada se seca luego con suc-
 ción hasta peso constante en la estufa a 100°C antes del
 análisis.

20 El producto obtenido que es del tipo 4 A presen-
 ta una granulometría homogénea media de 3 a 4 μ bien repar-
 tida como ilustra la figura 5 (aumento de 4500).

El producto presenta una superficie BET de 1 m²/g.

PODER DE INTERCAMBIO

25

CANTIDAD DE Ca ²⁺ CAMBIADA EN MEQ/G DE TM SECO		
Después de 2 minutos	Después de 5 minutos	Después de 15 min.
4,2	4,7	5,3

30

1

La tabla siguiente da las granulometrías Coulter después de secado para el testigo, el producto según el ejemplo 2 y el ejemplo 4.

5

	Testigo	EJEM- PLO 2	EJEM- PLO 4
% partículas inferiores a 1 μ	0	20	2
2 μ	12	68	20
5 μ	87	95	92
10 μ	95	98	98
Diámetro medio de las partículas en μ	3	1,5	3

10

15

Se observa que por una parte se pueden obtener granulometrías más finas y por otra parte para una granulometría media idéntica el espectro granulométrico es diferente.

20

Los grados de mineralización se dan en la tabla siguiente:

25

	Testigo	Ej. 2	Ej. 4
1 lavado	0,3	0,15	0,25
10 lavados	1,0	0,45	0,9

30

REIVINDICACIONES

1

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

1^a. Procedimiento de fabricación de un silico-aluminato cristalino sintético por adición de una solución de silicato alcalino a una solución de aluminato alcalino, maduración a temperatura elevada, y luego separación de los cristales de silico-aluminato obtenidos, caracterizado por que se hace experimentar a la masa resultante de la acción del silicato sobre el aluminato, una gelificación en medio muy concentrado y homogéneo.

15

2^a. Procedimiento de fabricación de un silico-aluminato según la reivindicación 1^a, caracterizado por la sucesión de las etapas siguientes: formación de una solución de aluminato de sodio; enfriamiento de esta solución a una temperatura inferior a la temperatura ambiente; adición, con agitación de manera que se mantenga el medio homogéneo, de una solución de silicato de sodio; gelificación del medio homogéneo llevándolo a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C y manteniendo dicho medio durante 0,2 a 5 horas a esta temperatura hasta la redispersión completa del silico-aluminato en el estado de suspensión; separación y recuperación de los cristales de silico-aluminato obtenidos.

20

25

30

3^a. Procedimiento de fabricación de un silico-

1 -aluminato según la reivindicación 2ª, caracterizado por-
que la mezcla inicial está constituida por una solución
de aluminato de sodio enfriado entre -10 y + 10°C, y por
una solución de silicato de sodio a la temperatura ambien-
te.

5 4ª. Procedimiento de fabricación de un silico-
-aluminato según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª
a 3ª, caracterizado porque la homogeneización del medio se
efectúa por agitación durante un tiempo inferior a 15 mi-
nutos.

10 5ª. Procedimiento de fabricación de un silico-
-aluminato según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, ca-
racterizado porque las concentraciones de las soluciones
en los dos reactivos son tales que al final de la evolu-
ción, la fase líquida contiene al menos 70 g/l en Na₂O y
15 10 g/l en Al₂O₃ en equilibrio con al menos 200 g/l de ta-
miz molecular.

20 6ª. Procedimiento de fabricación en continuo de
un silico-aluminato cristalino según una de las reivindi-
caciones 1ª a 5ª, caracterizado porque: se realiza prime-
ramente la mezcla de una solución de aluminato de sodio y
una solución de silicato de sodio que se encuentra a una
temperatura próxima a la ambiente; se pulveriza, antes de
la gelificación, esta mezcla en una primera zona constitui-
da por un medio portador de calor no miscible con el agua,
25 de una densidad inferior a la densidad de la mezcla acuosa
calentada a una temperatura tal que después de contacto,
dicha mezcla acuosa sea llevada a la temperatura de evolu-
ción de la reacción de forma que efectúe la transferencia
30 de calor; se mantiene esta temperatura en el baño, en una

1 segunda zona aguas abajo hasta que se complete la evolu-
ción asegurando un avance de pistón en esta zona aguas
abajo; se recoge en estado de suspensión el medio de reac-
ción conteniendo los cristalitas de silico-aluminatos;
5 se separan los cristalitas de la suspensión por cualquier
medio conocido tal como filtración o ultracentrifugación.

7ª. Procedimiento de fabricación en continuo de
un silico-aluminato cristalino según la reivindicación 6ª,
caracterizado porque el medio se somete a una agitación
10 durante un tiempo de 1 a 2 segundos en la primera zona, y
a un avance de pistón en la segunda zona.

8ª. Procedimiento de fabricación de un silico-
-aluminato cristalino.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan, y
para los fines que se han especificado.

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

20

Madrid, 20.SET.1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

25

30

I P-T.

Fig. 1

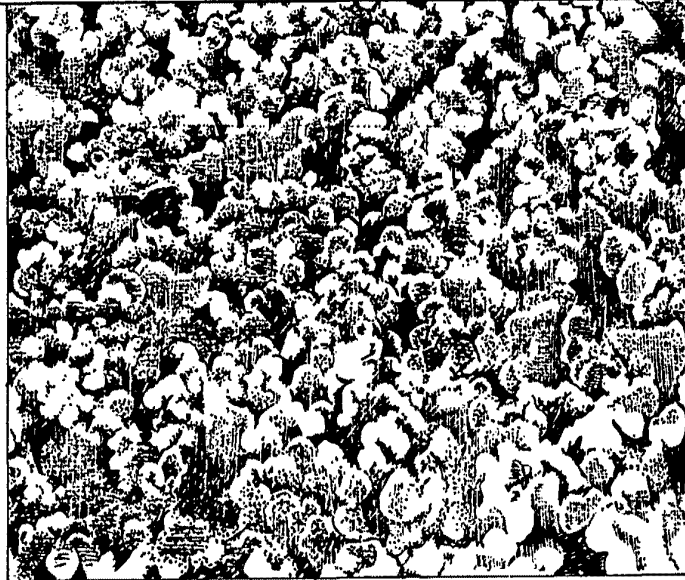


Fig. 2

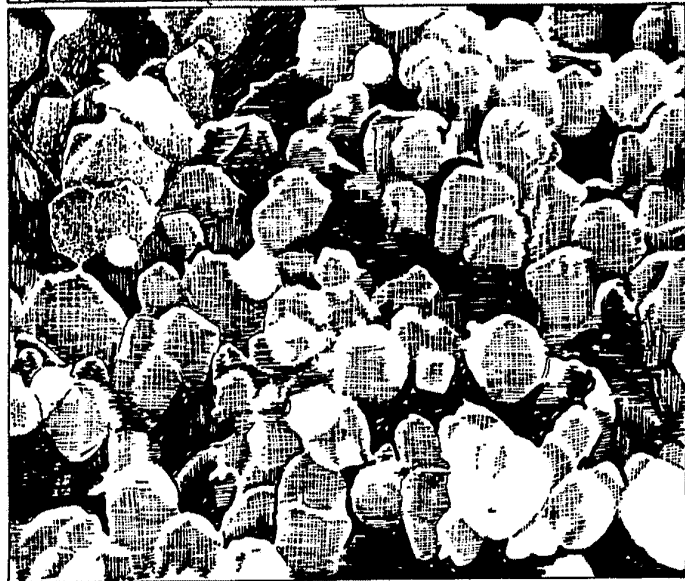
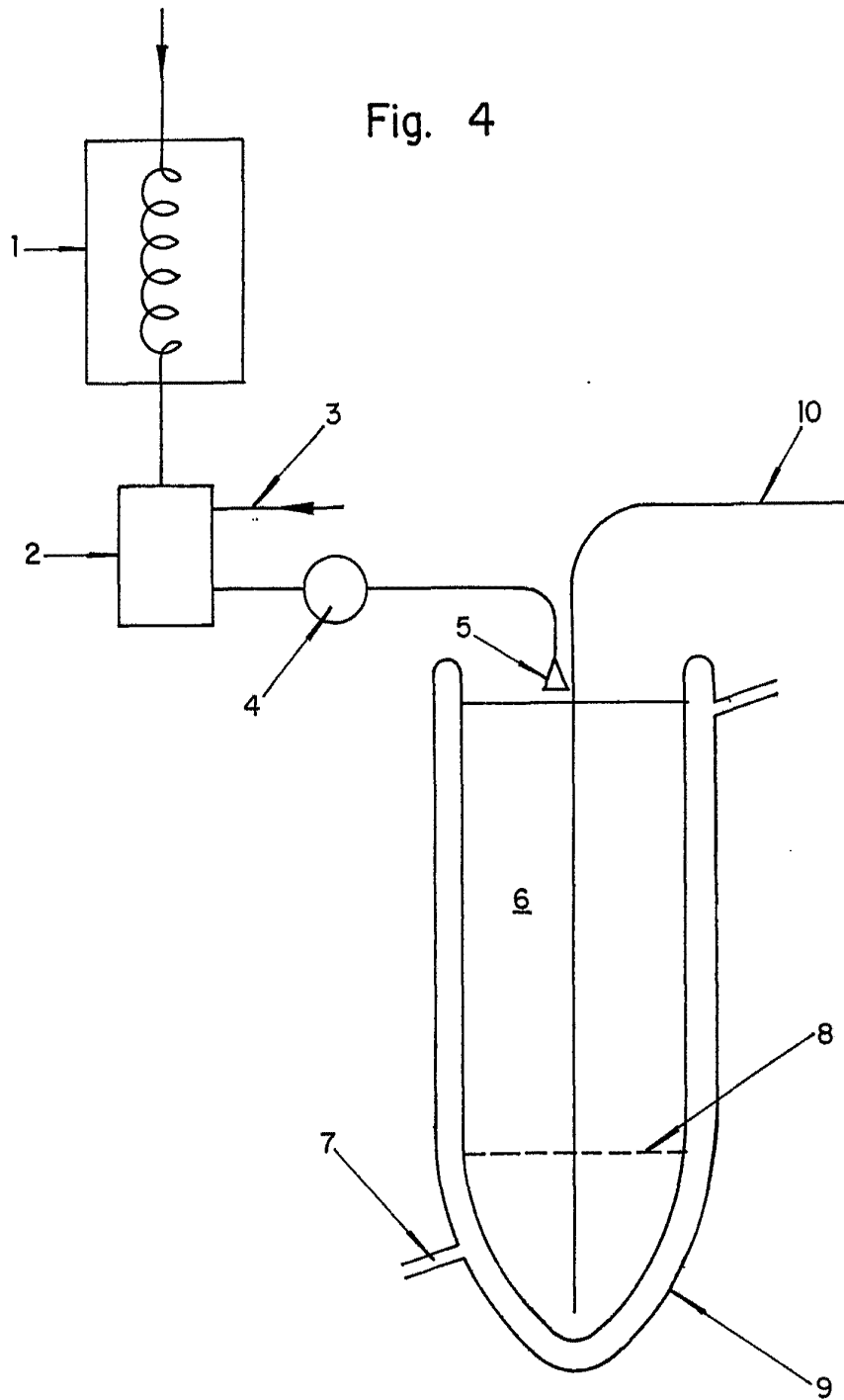


Fig. 3



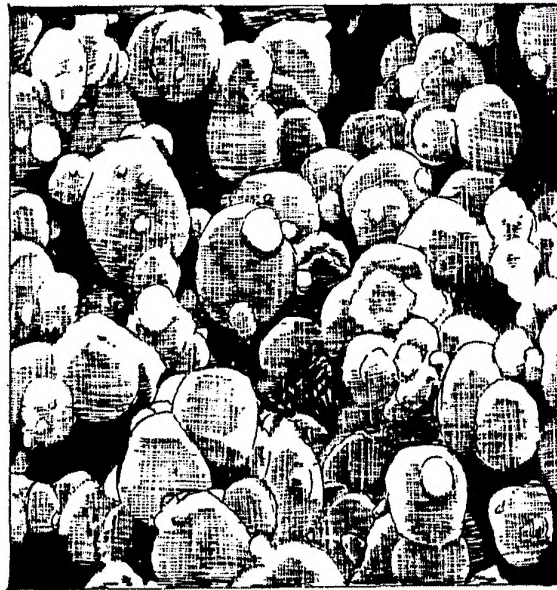
A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Oscar A. Elvira', written over the printed name and 'Por Poder'.

Fig. 4



Oscar de Elzaburu
Por Poder

Fig. 5



Oscar G. Eizawa
For Podar

