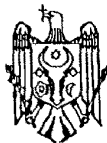




MD 1759 C2 2001.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1759** ⁽¹³⁾ **G2**
(51) **Int. Cl.⁷**: C 01 B 39/02;
C 11 D 3/12, 7/20, 9/18

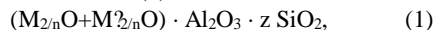
(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: 97-0235 (22) Data depozit: 1997.06.26 (31) Nr.: M196/A 001311 (32) Data: 1996.06.27 (33) Țara: IT</p> <p>(41) Data publicării cererii: 1999.04.30, BOPI nr. 4/1999</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2001.10.31, BOPI nr. 10.31</p>
<p>(71) Solicitant: CONDEA AUGUSTA S.p.A., IT (72) Inventatori: ZATTA, Agostino, IT; MATTIOLI, Pier Domenico, IT; RABAIOLI, Maria Roberta, IT; RADICI, Pierino, IT; AIELLO, Rosario, IT; CREA, Fortunato, IT (73) Titular: CONDEA AUGUSTA S.p.A., IT (74) Reprezentant : GLAZUNOV Nicolai, MD</p>	

(54) **Material cristalin microporos, procedeu de obținere a lui și compoziție detergentă**

(57) **Rezumat:**

1 Este revendicat un material cristalin microporos, numit zeolit A-LSX, având în forma lui anhidră o componență molară oxidă, corespunzătoare cu formula (1):



în care:

M și M', identici sau diferiți, reprezintă cation de metal alcalin sau alcalino-pământos cu valența n;

5 z reprezintă un număr între 2,10...2,60, inclusiv valorile extreme.

De asemenea sunt revendicate un procedeu de obținere a materialului cristalin microporos și utilizarea lui în compoziție detergentă.

10 Rezultatul constă în îmbunătățirea proprietăților de curățare ale materialului.

Revendicări: 30

15

MD 1759 C2 2001.10.31

MD 1759 C2 2001.10.31

3

Descriere:

Invenția se referă la un material cristalin microporos. În special invenția se referă la un material cristalin microporos, numit în continuare A-LSX (Low Silica X - zeolit X cu un conținut redus de dioxid de siliciu), și la procedeul de preparare a lui.

5 Invenția se referă, de asemenea, la utilizarea materialului numit în calitate de adaos la compoziții de spălat, care sporește acțiunea lor de curățare.

Invenția se referă și la compozițiile de spălat conținând zeolit A-LSX.

10 Zeoliții, atât cei naturali, cât și cei artificiali, reprezintă aluminosilicați cu structură cristalină poroasă, formată dintr-o carcasă tridimensională din tetraedre TO_4 , în care T poate fi silicon sau aluminiu. Prezența aluminiului în coordonarea tetraedrică în rețeaua cristalină determină sarcina negativă excesivă, echilibrată de ionii unui metal alcalin (Na, K, Rb, Li sau Cs), de ionii unui metal alcalino-pământos (Mg sau Ca) sau de ionii de amoniac.

15 Se cunoaște utilizarea zeolitului A în calitate de adaos la sisteme de spălat, care ameliorează acțiunea lor de curățare, pentru înlăturarea din apa de spălare a ionilor polivalenți de metal, în special a ionilor de calciu, determinând în cea mai mare măsură duritatea apei. Zeolitul A însă nu reduce considerabil duritatea cauzată de prezența ionilor de magneziu, deoarece are o dimensiune insuficientă a porilor față de raza acestui ion în soluție hidrică la temperatura inițială de contact în timpul spălării cu apă [1].

20 În acest sens la temperatura camerei, înainte de intrarea în acțiune a soluției de spălat ce conține, de exemplu, surfactanți, agenți de albit, carbonați etc., cinetica schimbului de ioni de magneziu este foarte lentă și de aceea capacitatea zeolitului A de a înlătura ionii de magneziu este insuficientă în practică, într-atât încât sunt necesare adaosuri auxiliare.

25 Trebuie practic completamente înlăturați din sistemul de spălat așa ioni, cum sunt cei de calciu și magneziu, pe cât se poate de rapid, pentru a ameliora acțiunea sistemului de spălat și a evita formarea incrustării reziduale pe stofă. Dacă însă nu se înlătură ionii menționați, sărurile solubile ale calciului și magneziului, prezente de regulă în apă, din cauza prezenței altor componente ale compoziției de spălat, ca de exemplu, a carbonatului de sodiu, vor spori formarea precipitatelor carbonaților amestecați de calciu și magneziu și hidraților carbonați.

30 În plus, formarea sărurilor slab solubile a acestor ioni, în special în compozițiile de spălat ce conțin surfactanți anionici, reduce cantitatea activă a componentelor indicate, utile pentru spălare ca atare. La aceasta se poate adăuga faptul că, după cum deja s-a menționat, sărurile indicate se depun pe stofe, ceea ce face posibilă deteriorarea fibrelor lor.

35 Un alt zeolit deja cunoscut cu capacitate de spălare este zeolitul X, având orificiul porilor suficient de mare pentru a realiza o viteză destul de înaltă schimbului de ioni, în particular a ionilor de magneziu [2]. Însă, raportul Si/Al care, spre deosebire de același raport al zeolitului A, întotdeauna depășește considerabil 1, duce la reducerea capacității totale a schimbului de ioni. În plus, deoarece în zeolitul A sunt accesibile pentru schimbul de ioni toate centrele (sistem poros uniform cu diametrul mediu al porilor de 4,2 Å), în rețeaua zeolitului X sunt regiuni mai puțin accesibile pentru schimbul de ioni (sistem poros neuniform cu pori având diametrul mediu de 7,4 Å și regiuni cu pori având diametrul mediu de 2,2 Å). Această situație a condus la crearea zeolitului cu raportul Si/Al în limitele între 0,9 și 1,1, ca și raportul zeolitului A, elaborat și identificat ca zeolit LSX (Low Silica X). Zeolitul LSX prezintă avantaje în capacitatea schimbului de ioni, apropiată de

40 capacitatea zeolitului A datorită raportului Si/Al, cât și în viteza schimbului de ioni, specifică pentru zeolitul X datorită structurii lui.

Procedeele cunoscute de obținere a zeolitului LSX sunt extrem de costisitoare pentru o producere industrială acceptabilă economic și validă comercial. Prepararea lui necesită un timp de producere foarte îndelungat, și în particular timp de maturare, acesta constituind de la 15 la 100 h la temperatura mai joasă de

45 50°C. În plus, necesitatea de a opera cu un raport mare $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ de la 0,10 la 0,40 induce o nuanță negativă suplimentară constând în aceea că în cazul prezenței potasiului în zeolitul final, acesta din urmă necesită purificare pentru atingerea capacității și vitezei dezirabile ale schimbului de ioni: caracteristici necesare produsului final pentru utilizarea în domeniul substanțelor de spălat.

50 Surprinzător s-a descoperit un procedeu mai simplu și mai puțin costisitor de soluționare a problemelor sus-citate, care garantează posibilitatea obținerii unui material cristalin microporos nou, numit în continuare zeolit A-LSX (Low Silica X). Acest zeolit se deosebește prin structura care prezintă avantajele ambilor zeoliți de tipul A și de tipul X. În afară de aceasta, zeolitul dat este deosebit de potrivit pentru aplicare în domeniul detergenților prin faptul că garantează capacitate și viteză înalte de înlăturare a ionilor de calciu și magneziu prezenți în apă la temperatură normală de spălare.

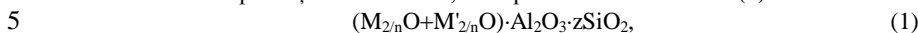
55 De menționat, de asemenea, că zeolitul A-LSX, conform invenției, prevede capacitatea și viteza schimbului de ioni ai calciului și magneziului considerabil mai mari, decât cele obținute la simpla amestecare a zeolitului A cu zeolitul X. În plus, în zeolitul A-LSX conform invenției conținutul în procente al zeolitului LSX de circa 20-

MD 1759 C2 2001.10.31

4

30% este suficient pentru atingerea sarcinilor necesare în ceea ce privește capacitatea și viteza schimbului de ioni de calciu și magneziu. Însă, în caz de necesitate, conținutul zeolitului LSX poate atinge 90%.

Astfel, conform invenției, se prevede un material cristalin microporos, numit zeolit A-LSX, având în forma lui anhidră o componentă molară oxidă, corespunzătoare cu formula (1):



în care:

M și M', similar sau diferit, reprezintă cation de metal alcalin sau alcalino-pământos cu valența n;

z reprezintă un număr între 2,10...2,60, inclusiv valorile extreme.

De preferință M și M', diferite, reprezintă metal alcalin, mai preferențial sodiu sau potasiu, respectiv.

10 Zeolitul A-LSX conform invenției se obține prin procedeul care include:

a) prepararea a două soluții hidrice, conținând corespunzător:

Al_2O_3 și $M_{2n}O$ sau Al_2O_3 și amestecul $M_{2n}O + M'_{2n}O$;

SiO_2 și $M_{2n}O$ sau SiO_2 și amestecul $M_{2n}O + M'_{2n}O$;

în care cantitatea agenților satisface următoarele raporturi molare:

15 SiO_2/Al_2O_3 de la 2,30 la 2,60, inclusiv valorile extreme, de preferință de la 2,40 la 2,55, inclusiv valorile extreme;

$(M_{2n}O + M'_{2n}O)/SiO_2$, de la 2,40 la 1,20, inclusiv valorile extreme, de preferință de la 1,70 la 1,25, inclusiv valorile extreme;

20 $M_{2n}O/(M_{2n}O + M'_{2n}O)$ de la 0,91 la 1,00, inclusiv valorile extreme, de preferință de la 0,94 la 0,96, inclusiv valorile extreme;

$H_2O/(M_{2n}O + M'_{2n}O)$ de la 20 la 40, inclusiv valorile extreme, de preferință de la 22 la 33, inclusiv valorile extreme;

b) punerea celor două amestecuri preparate în stadiul a) în contact la temperatura între 20°C și 70°C timp de la 1 la 30 min;

25 c) maturarea amestecului obținut în stadiul b) la temperatura de la 60 la 70°C timp de la 30 min la 15 h de preferință de la 2 la 8 h;

d) cristalizarea amestecului obținut în stadiul c) la temperatura de la 90 la 100°C timp de la 10 la 120 min, de preferință de la 30 la 60 min.

30 Stadiul a) al procedurii descris mai sus se efectuează la temperatura de la 20 la 220°C, temperatura utilizată fiind în funcție de materialul inițial.

Sursă de aluminiu, folosită în stadiul a) al procedurii conform invenției, este soluția de aluminat de sodiu sau soluția de aluminați de sodiu și potasiu.

35 Sursă de dioxid de siliciu, utilizată în stadiul a) al procedurii conform invenției, este soluția silicatului de sodiu sau soluția silicaților de sodiu și potasiu, în care raportul SiO_2/Na_2O sau $SiO_2/(Na_2O + K_2O)$ este un număr întreg sau fracționar în limitele de la 1 la 3, inclusiv valorile extreme.

Sursă de cationi, folosită în stadiul a) al procedurii conform invenției, este hidroxidul de sodiu sau amestecul hidroxizilor de sodiu și potasiu.

40 După varianta preferențială a procedurii conform invenției, M reprezintă sodiu și M' – potasiu, agenții se amestecă în stadiul b) la temperatura camerei prin adăugarea simultană a soluțiilor hidrice obținute în stadiul a), amestecând cu restul de apă.

În stadiul maturării c) masa se lasă, de preferință, fără agitare. Chiar dacă agitarea amestecului nu este un parametru funcțional critic, dependent și de dispozitivul pentru sinteză, totuși este indicat de a efectua stadiul de maturare c) în condiții statice, iar stadiul de cristalizare d), în condiții statice sau agitând (agitarea se efectuează cu ajutorul unor dispozitive ordinare, cunoscute specialiștilor în domeniul dat al tehnicii).

45 Potrivit altei variante de realizare a procedurii conform invenției, M reprezintă sodiu și M' – potasiu, amestecul de reacție în stadiul b) se obține prin adăugarea în procesul agitării la soluția de aluminat de sodiu sau soluțiilor de aluminat de sodiu și de potasiu, obținute în stadiul a), la temperatura care să asigure o temperatură medie rezultantă în limitele de la 60 la 70°C, următoarele stadii c) și d) desfășurându-se în condițiile sus-numite.

50 La finalizarea stadiului de cristalizare d) produsul cristalin solid se separă de amestecul mamă prin așa procedee tradiționale, ca filtrarea, spălarea cu apă demineralizată și uscarea. Este rațională efectuarea uscării la temperatura până la circa 170°C, de preferință între 90...120°C, pe o durată suficientă pentru înlăturarea completă sau substanțial completă a apei îmbibate.

Produsul final preferențial are următoarea componentă, exprimată în moli de oxid:

55 Na_2O , de la 0,9 la 0,99, inclusiv valorile extreme;

K_2O , de la 0,1 la 0,01, inclusiv valorile extreme;

Al_2O_3 , 1,00;

MD 1759 C2 2001.10.31

5

SiO₂, de la 2,10 la 2,30, inclusiv valorile extreme, și conținutul de H₂O cristalină constituie 21...24%, inclusiv valorile extreme.

Zeolitul A-LSX, conform invenției, are un diametru mediu al particulelor de la 0,9 la 10 μm, inclusiv valorile extreme, de preferință de la 1,5 la 5 μm, inclusiv valorile extreme.

5 Invenția se referă și la utilizarea zeolitului A-LSX în calitate de adaos în sisteme de spălat, pentru a mari acțiunea lor de curățare.

Invenția se referă, de asemenea, la compoziții de spălat noi conținând zeolitul A-LSX.

10 Zeolitul A-LSX, conform invenției, este inclus în compoziții de spălat de orice tip fizic, așa ca prafurile, lichidele, gelurile și calupurile solide. În general, se pot utiliza principii deja cunoscute de formulare a compoziției pentru folosirea zeolitului 4A în compozițiile de spălat.

15 Zeolitul A-LSX, conform invenției, poate fi folosit solitar în calitate de adaos care mărește acțiunea de curățare a compoziției sau împreună cu alte adaosuri auxiliare utilizate de obicei. Zeolitul indicat poate substitui zeolitul A și zeolitul LSX în compozițiile de spălat utilizate în domeniile ordinare de aplicare. Zeolitul, conform invenției, este deosebit de util în două clase de compoziții de spălat, care reprezintă detergenți pentru stofe și detergenți pentru veselă.

15 Cantitatea totală a adaosului prezent în compozițiile de spălat de regulă constituie 20...80% de masă, dar mai poate fi completamente sau parțial alcătuită din zeolitul A-LSX conform invenției. În caz de necesitate zeolitul A-LSX poate fi utilizat în combinație cu alți aluminosilicați, ca zeolitul A. Cantitatea zeolitului A-LSX prezentă în compozițiile de spălat conform invenției constituie de preferință 20...50% de masă.

20 Alte adaosuri care sporesc acțiunea de curățare și pot fi prezente includ, de exemplu, policarboxilați polimeri, cum sunt poliacrilații, copolimerii de acid acrilic și maleic, fosfinații acrilici; policarboxilați monomeri, cum sunt nitrotriacetatii și etilendiaminotetraacetatii; săruri anorganice, cum este carbonatul de sodiu; și mulți alți compuși utilizați pe larg, cunoscuți pentru specialiștii din domeniul dat al tehnicii.

25 Zeolitul A-LSX, conform invenției, este util în particular în compozițiile de spălat care nu conțin sau conțin numai o cantitate mică de adaosuri cu fosfat anorganic, cum este tripolifosfatul de sodiu, ortofosfatul de sodiu sau pirofosfatul de sodiu.

30 Compozițiile de spălat care constituie alt obiect al invenției pot de asemenea conține, în calitate de componente esențiale, unul sau mai mulți surfactanți, care pot fi aleși din surfactanți anionici, cationici, neionici, amfoterici și zwitterionici, conținând sau nu săpun sau amestecurile lor. Mulți surfactanți utili pentru aplicarea dată sunt comercial accesibili și descriși în literatura de specialitate, de exemplu, în cartea lui Schwartz, Perry și Berch "Surfactanți și detergenți", vol. I și II.

Surfactanții preferențiali sunt surfactanții anionici și neionici cu conținut de săpun și surfactanții anionici și neionici sintetici fără conținut de săpun.

35 Surfactanții anionici notorii în domeniul dat al tehnicii sunt alchilbensulfonații, în special alchilbensulfonații de sodiu având catena alchil C₈-C₁₅; alchilsulfonii primari și secundari, în special sulfonii de sodiu ai alcoolului C₁₂-C₁₅ primar; olefinsulfonații; alcansulfonații; dialchilsulfosuccinații; esterii sulfonați ai acizilor grași.

40 Surfactanții neionici potriviți sunt alcoolii etoxilați primari și secundari, în special alcoolii etoxilați C₁₁-C₁₈ primari și secundari conținând de la 1 la 20 moli de etilenoxid la un mol de alcool, și alchilpoliglucozidele.

40 Alegerea surfactantului și a cantității lui depinde de scopul utilizării compoziției de spălat. De exemplu, în detergenții pentru veselă este preferabilă folosirea unei cantități mici de surfactant neionic cu o capacitate joasă de spumegare. În cazul compozițiilor de spălat pentru stofe se pot folosi, după cum este notoriu pentru specialiștii în domeniul dat, diferiți surfactanți, în funcție de scopul utilizării compozițiilor de spălat menționate, adică spălat manual sau cu mașina.

45 Este evident că cantitatea totală a surfactantului prezent în compozițiile de spălat depinde de scopul utilizării și poate fi mică, egală cu circa 0,5% de masă în compozițiile de spălat, de exemplu, pentru veselă, sau mare, egală cu circa 60% de masă în compozițiile de spălat, de exemplu, pentru spălătul manual al stofelor. În general, în cazul compozițiilor de spălat pentru stofe cantitatea surfactantului utilizat este în limitele 5%...40%.

50 Tipul preferențial al compoziției de spălat pentru spălătul stofelor cu mașina conține surfactanți anionici și neionici în raportul de mase cel puțin 0,67:1, de preferință 1:1, și mai preferențial de la 1:1 la 10:1.

55 Compozițiile de spălat, conform invenției, pot conține și substanțe de albit. Compozițiile de spălat pentru veselă pot conține clor în calitate de substanță de albit, iar compozițiile de spălat pentru stofe – peroxizi, cum sunt, de exemplu, sărurile peroxide anorganice sau peroxiacizii organici, care pot fi utilizați împreună cu activatorii, care ameliorează acțiunea de înălbire la temperaturi joase de spălat. Specialistul în domeniu nu va întâlni dificultăți la alegerea celei mai potrivite substanțe de albit.

Alte componente opțional prezente în compozițiile de spălat conform invenției sunt silicatul de sodiu, agenții fluorescenți, agenții contra redepozitării, sărurile anorganice, așa ca sulfatul de sodiu, enzimele, agenții

MD 1759 C2 2001.10.31

6

de control al spumegării sau agenții de spumegare (în conformitate cu cazul concret), coloranții și odoranții. Această listă nici într-un caz nu este exhaustivă.

5 Compozițiile de spălat, conform invenției, se pot obține prin diferite procedee cunoscute în domeniul dat al tehnicii. De exemplu, compozițiile de spălat sub formă de praf se pot obține prin uscarea prin difuzarea suspensiei de componente compatibile insensibile la căldură, urmată de pulverizarea sau dozarea ulterioară a acelor ingrediente care nu se pot folosi în procesul trecerii în suspensie. Specialistul în domeniul dat al tehnicii nu va întâlni dificultăți în luarea deciziei privind componentele incluse în suspensie și cele dozate sau pulverizate ulterior. Zeolitul A-LSX, conform invenției, se poate include în suspensie, dar este evident că se pot folosi și alte procedee de încorporare, cum este fuzionarea prafurilor uscate.

10 Conform invenției, zeolitul A-LSX cu particule de dimensiuni mici este deosebit de util pentru compozițiile de spălat lichide. Compozițiile în cauză și procedeele de obținere a lor sunt bine cunoscute pentru specialiștii în domeniul dat al tehnicii.

Pentru o înțelegere mai bună a invenției și a procedurii de realizare a ei, în continuare se descriu câteva exemple ilustrative, care nici într-un caz nu vor limita întinderea invenției.

15 Exemplul 1

Intr-un reactor de oțel cu capacitatea de 3 litri, utilat cu malaxor, termometru și cămașă cu ulei circulant, unită cu o baie cu temperatură reglabilă, se debitează la temperatura camerei (circa 20°C) restul de apă demineralizată (1300 părți).

20 Prin intermediul a două pâlnii de picurare se debitează simultan, amestecându-se, timp de 30 min următoarele soluții:

de silicat de sodiu (700 părți), constând din 13% SiO₂ și 6,5% Na₂O, la temperatura de circa 20°C;

de aluminat de sodiu (1000 părți), constând din 6,2% A₂O₃ și 16,3% Na₂O și conținând 27,5 părți de K₂O, la temperatura de circa 20°C.

25 Masa gelatinoasă obținută se încălzește, agitându-se, prin circularea uleiului prin cămașă la temperatura de 70°C. La atingerea a 70°C agitarea încetează și temperatura indicată se menține timp de 12 h.

După expirarea acestui timp de maturare reîncepe agitarea și masa se încălzește până la circa 96°C, menținând-o în agitare la această temperatură timp de 2 h, până va avea loc cristalizarea deplină.

Cristalele se filtrează sub vid, se spală cu apă demineralizată, se usucă într-un cuptor la 100°C timp de 4 h și se lasă să se stabilizeze la aer.

30 În rezultat se obține zeolitul A-LSX, ale cărui proprietăți fizice sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 2

Intr-un reactor de oțel cu capacitatea de 2 litri, utilat cu malaxor, termometru și cămașă cu ulei circulant, unită cu o baie cu temperatură reglabilă, se debitează la temperatura camerei (circa 20°C) restul de apă demineralizată (400 părți).

35 Prin intermediul a două pâlnii de picurare se debitează simultan, amestecându-se, timp de 30 min următoarele soluții:

de silicat de sodiu (500 părți), constând din 26,7% SiO₂ și 13,35% Na₂O, la temperatura de circa 20°C;

de aluminat de sodiu (1100 părți), constând din 8,9% A₂O₃ și 13,7% Na₂O și conținând 14,1 părți de K₂O, la temperatura de circa 20°C.

40 Masa gelatinoasă obținută se încălzește, agitându-se, prin circularea uleiului prin cămașă la temperatura de 70°C. La atingerea a 70°C agitarea încetează și temperatura indicată se menține timp de 6 h.

După expirarea acestui timp de maturare reîncepe agitarea și masa se încălzește până la circa 96°C, menținând-o în agitare la această temperatură timp de 2 h, până va avea loc cristalizarea deplină.

45 Cristalele se filtrează sub vid, se spală cu apă demineralizată, se usucă într-un cuptor la 100°C timp de 4 h și se lasă să se stabilizeze la aer.

În rezultat se obține zeolitul A-LSX, ale cărui proprietăți fizice sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 3

Intr-un reactor de oțel cu capacitatea de 2 litri, utilat cu malaxor, termometru și cămașă cu ulei circulant, unită cu o baie cu temperatură reglabilă, se debitează următoarea soluție:

50 de aluminat de sodiu (1525 părți), constând din 6,0% A₂O₃ și 6,72% Na₂O și conținând 14,15 părți de K₂O, la temperatura de circa 65°C.

Prin intermediul unei pâlnii de picurare timp de circa 5 min se debitează următoarea soluție:

de silicat de sodiu (475 părți), constând din 28,4% SiO₂ și 14,2% Na₂O, la temperatura de circa 65°C.

55 Masa gelatinoasă obținută se menține la 65°C, agitand-o timp de 30 min. Agitarea se încetează și masa se lasă pentru 12 h la temperatura de 65-67°C.

După expirarea acestui timp de maturare reîncepe agitarea și masa se încălzește până la circa 96°C, menținând-o în agitare la această temperatură timp de 2 h, până va avea loc cristalizarea deplină.

MD 1759 C2 2001.10.31

7

Cristalele se filtrează sub vid, se spală cu apă demineralizată, se usucă într-un cuptor la 100°C timp de 4 h și se lasă să se stabilizeze la aer.

În rezultat se obține zeolitul A-LSX, ale cărui proprietăți fizice sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 4

5 Într-un reactor de oțel cu capacitatea de 2 litri, utilat cu malaxor, termometru și cămașă cu ulei circulant, unită cu o baie cu temperatură reglabilă, se debitează următoarea soluție:

de aluminat de sodiu (1512 părți), constând din 6,8% A_2O_3 și 7,94% Na_2O și conținând 15,1 părți de K_2O , la temperatura de circa 65°C.

Prin intermediul unei pâlnii de picurare timp de circa 5 min se debitează următoarea soluție:

10 de silicat de sodiu (488 părți), constând din 28,4% SiO_2 și 14,2% Na_2O , la temperatura de circa 65°C.

Masa gelatinoasă obținută se menține la 65°C, agitand-o timp de 30 min. Agitarea se încetează și masa se menține pentru 5 h la temperatura de 65...67°C.

După expirarea acestui timp de maturare reîncepe agitarea și masa se încălzește până la circa 90...92°C, menținând-o în agitare la această temperatură timp de 2 h, până va avea loc cristalizarea deplină.

15 Cristalele se filtrează sub vid, se spală cu apă demineralizată, se usucă într-un cuptor la 100°C timp de 4 h și se lasă să se stabilizeze la aer.

În rezultat se obține zeolitul A-LSX, ale cărui proprietăți fizice sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietățile fizice	Nr. exemplului			
	1	2	3	4
Raportul zeolitelui A/LSX	40/60	75/25	20/80	80/20
Aria suprafeței (m ² /g)	229	130	426	103
Diametrul mediu al particulelor (μm)	5,0	3,5	4,0	3,7
Conținutul de apă (%)	23,3	21,9	23,3	21,5

20

Exemplul 5

Schimbul de ioni de calciu

25 Utilizând dispozitivul cu electrod pentru un ion concret în sistemul standard, se măsoară viteza și capacitatea schimbului de ioni de calciu. În acest scop 1l de soluție apoasă conținând clorură de calciu în cantitatea care dă 3,135 mmol de calciu și 20 cm³ de soluție tampon cu pH 10,2 se agită și se menține la temperatura constantă de 22°C. După scufundarea electrodului stabilizat și calibrat preliminar special pentru calciu se introduce mostra zeolitelui (zeoliții folosiți sunt indicați în tabelele 2-4), care corespunde cu 1 g de produs anhidru.

30 Se măsoară și se înregistrează continuu cantitatea descrescândă de ioni de calciu în soluție, pentru a obține cinetica schimbului de ioni produs de zeolit. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Cinetica schimbului de ioni Ca^{2+} la 24°C						
mg CaO la 1 g zeolit						
Timpul (s)	A (1)	X (2)	A-LSX (3)	A-LSX (4)	Amestecul 75 (5)	Amestecul 80 (6)
20	37	68	65	91	46	62
30	55	71	72	93	60	68
60	73	75	85	96	74	75
90	83	78	91	98	82	79
120	91	81	96	100	84	83

(1): Zeolitul A;

(2): Zeolitul X (raportul Si/Al = 1,24);

35 (3): Zeolitul A-LSX, conform analizei structurii roentgen raportul A/LSX = 75/25 (zeolitul din exemplul 2);

(4): Zeolitul A-LSX, conform analizei structurii roentgen raportul A/LSX = 20/80 (zeolitul din exemplul 3);

(5): Amestecul 75 reprezintă un amestec fizic de zeolit A și zeolit X în raportul 75/25;

(6): Amestecul 80 reprezintă un amestec fizic de zeolit A și zeolit X în raportul 20/80.

Exemplul 6

40

Schimbul de ioni de calciu

Utilizând dispozitivul descris în exemplul 5 și în aceleași condiții, se măsoară cinetica schimbului de ioni de calciu în același sistem hidric cu clorură de sodiu adăugată pentru a atinge concentrația ei de 0,01 mol/l.

MD 1759 C2 2001.10.31

8

Alte produse chimice au aceeași concentrație. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

MD 1759 C2 2001.10.31

9

Tabelul 3

Timpul (s)	A (1)	X (2)	A-LSX (3)	A-LSX (4)	Amestecul 75 (5)	Amestecul 80 (6)
30	48	70	66	85	55	66
60	57	82	78	92	65	77
90	80	85	84	94	82	84
120	87	88	87	97	87	88
600	118	98	104	104	112	102

- (1): Zeolitul A;
 (2): Zeolitul X (raportul Si/Al = 1,24);
 5 (3): Zeolitul A-LSX, conform analizei structurii roentgen raportul A/LSX = 75/25 (zeolitul din exemplul 2);
 (4): Zeolitul A-LSX, conform analizei structurii roentgen raportul A/LSX = 20/80 (zeolitul din exemplul 3);
 (5): Amestecul 75 reprezintă un amestec fizic de zeolit A și zeolit X în raportul 75/25;
 (6): Amestecul 80 reprezintă un amestec fizic de zeolit A și zeolit X în raportul 20/80.

Exemplul 7

10 Schimbul de ioni de magneziu

Utilizand dispozitivul descris in exemplul 5, modificat pentru utilizarea electrodului destinat special pentru ionii de magneziu, și în aceleași condiții, se măsoară cinetica schimbului de ioni de magneziu în același sistem hidric.

- 15 În acest scop 1l de soluție hidrică conținând clorură de magneziu în cantitatea care dă 3,135 mmol de magneziu și 20 cm³ de soluție tampon cu pH 10,2 se amestecă și se mențin la temperatura constantă de 22°C. După scufundarea electrodului stabilizat și calibrat preliminar special pentru magneziu se introduce mostra zeolitului (zeoliții folosiți sunt indicați în tabelul 4), care corespunde cu 1 g de produs anhidru.

20 Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Timpul (s)	A (1)	X (2)	A-LSX (3)	A-LSX (4)	Amestecul 75 (5)	Amestecul 80 (6)
1	2	21	11	22	8	17
2	3	42	22	24	15	34
5	5	105	59	105	35	85
15	18	112	63	113	46	93

- (1): Zeolitul A;
 (2): Zeolitul X (raportul Si/Al = 1,24);
 25 (3): Zeolitul A-LSX, conform analizei structurii roentgen raportul A/LSX = 75/25 (zeolitul din exemplul 2);
 (4): Zeolitul A-LSX, conform analizei structurii roentgen raportul A/LSX = 20/80 (zeolitul din exemplul 3);
 (5): Amestecul 75 reprezintă un amestec fizic de zeolit A și zeolit X în raportul 75/25;
 (6): Amestecul 80 reprezintă un amestec fizic de zeolit A și zeolit X în raportul 20/80.

30

MD 1759 C2 2001.10.31

10

(57) Revendicări:

1. Material cristalin microporos numit zeolit A-LSX, având în forma lui anhidră o componență molară oxidă, corespunzătoare cu formula (1):



5 în care:

M și M', identici sau diferiți, reprezintă cation de metal alcalin sau alcalino-pământos cu valența n;
z reprezintă un număr între 2,10...2,60, inclusiv valorile extreme, iar diametrul mediu al particulelor constituie 0,9...10 μm, inclusiv valorile extreme.

10 2. Material cristalin microporos, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** M și M', diferiți unul de altul, reprezintă metal alcalin.

3. Material cristalin microporos, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** M reprezintă sodiu și M' reprezintă potasiu.

4. Material cristalin microporos, conform uneia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** are următoarea componență, exprimată în moli de oxid:

15 Na₂O - 0,90...0,99, inclusiv valorile extreme;

K₂O - 0,10...0,01, inclusiv valorile extreme;

Al₂O₃ - 1,00;

SiO₂ - 2,10...2,30, inclusiv valorile extreme,

și conținutul de H₂O cristalină constituie 21...24 %, inclusiv valorile extreme.

20 5. Material cristalin microporos, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** diametrul mediu al particulelor constituie 1,5...5 μm, inclusiv valorile extreme.

6. Material cristalin microporos, conform revendicărilor 1-5, **caracterizat prin aceea că** se utilizează în calitate de adaos în sistemele de spălat, care sporesc acțiunea lor de curățare.

25 7. Procedeu de obținere a materialului cristalin microporos conform uneia din revendicările precedente, care include:

a) prepararea a două soluții hidrice, conținând corespunzător:

Al₂O₃ și M_{2n}O sau Al₂O₃ și amestecul M_{2n}O+M'_{2n}O;

SiO₂ și M_{2n}O sau SiO₂ și amestecul M_{2n}O+M'_{2n}O;

în care cantitatea agenților este astfel încât să satisfacă următoarele raporturi molare:

30 SiO₂/Al₂O₃ - 2,30...2,60, inclusiv valorile extreme;

(M_{2n}O+M'_{2n}O)/SiO₂ - 2,40...1,20, inclusiv valorile extreme;

M_{2n}O/(M_{2n}O+M'_{2n}O) - 0,91...1,00, inclusiv valorile extreme;

H₂O/(M_{2n}O+M'_{2n}O) - 20...40, inclusiv valorile extreme;

35 b) punerea celor două amestecuri preparate în stadiul a) în contact la o temperatură între 20...70°C timp de 1...30 min;

c) maturarea amestecului obținut în stadiul b) la temperatura de 60...70°C timp de 30 min ... 15 h;

d) cristalizarea amestecului obținut în stadiul c) la temperatura de 90...100°C timp de 10...120 min.

8. Procedeu, conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că** cantitatea agenților în stadiul a) este astfel încât să satisfacă următoarele raporturi molare:

40 SiO₂/Al₂O₃ - 2,40...2,55, inclusiv valorile extreme;

(M_{2n}O+M'_{2n}O)/SiO₂ - 1,70...1,25, inclusiv valorile extreme;

M_{2n}O/(M_{2n}O+M'_{2n}O) - 0,94...0,96, inclusiv valorile extreme;

H₂O/(M_{2n}O+M'_{2n}O) - 22...33, inclusiv valorile extreme.

45 9. Procedeu, conform revendicării 7 sau 8, **caracterizat prin aceea că** stadiul de maturare c) se desfășoară timp de 2...8 h.

10. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-9, **caracterizat prin aceea că** stadiul de cristalizare se desfășoară timp de 30...60 min.

11. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-10, **caracterizat prin aceea că** stadiul a) se desfășoară la temperatura de 20...220°C.

50 12. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-11, **caracterizat prin aceea că** sursa de aluminiu utilizabilă în stadiul a) este soluția de aluminat de sodiu sau soluția de aluminați de sodiu și potasiu.

13. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-12, **caracterizat prin aceea că** sursa de siliciu utilizabilă în stadiul a) este soluția de silicat de sodiu sau soluția de silicați de sodiu și potasiu, în care raportul SiO₂/Na₂O sau SiO₂/(Na₂O+K₂O) este egal cu un număr întreg sau fracționar în limitele de 1 la 3, inclusiv valorile extreme.

55 14. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-13, **caracterizat prin aceea că** sursa de cationi utilizabilă în stadiul a) este hidroxidul de sodiu sau amestecul de hidroxizi de sodiu și potasiu.

MD 1759 C2 2001.10.31

11

15. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-14, **caracterizat prin aceea că** M reprezintă sodiu și M' reprezintă potasiu, agenții se amestecă în stadiul b) la temperatura camerei prin adăugarea simultană a soluțiilor hidrice obținute în stadiul a), agitându-le cu restul de apă.
- 5 16. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-15, **caracterizat prin aceea că** în timpul stadiului de maturare c) masa se menține fără agitare.
17. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-16, **caracterizat prin aceea că** stadiul de cristalizare d) se efectuează în condiții statice sau agitându-se.
- 10 18. Procedeu, conform uneia din revendicările 7-14, **caracterizat prin aceea că** M reprezintă sodiu și M' reprezintă potasiu, amestecul reacției din stadiul b) putând fi obținut prin adăugare, agitând, la soluția de aluminat de sodiu sau soluția de aluminați de sodiu și potasiu, obținută în stadiul a), a soluției de silicat de sodiu sau a soluției de silicați de sodiu și potasiu, obținute în stadiul a), la așa o temperatură încât să se obțină temperatura medie rezultantă în limitele 60...70°C, stadiile următoare c) și d) desfășurându-se în condițiile sus-menționate.
- 15 19. Compoziție detergentă, conținând materialul cristalin microporos conform uneia din revendicările 1-6, fie aparte, fie cu alte adaosuri auxiliare.
- 20 20. Compoziție detergentă, conform revendicării 19, **caracterizată prin aceea că** cantitatea de adaos constituie 20... 80% de masă.
21. Compoziție detergentă, conform revendicării 19, **caracterizată prin aceea că** cantitatea de material cristalin microporos conform uneia din revendicările 1-5 constituie 20...50% de masă.
- 20 22. Compoziție detergentă, conform uneia din revendicările 19-21, **caracterizată prin aceea că** alte adaosuri auxiliare se selectează din zeolit A, policarboxilați polimeri, policarboxilați monomeri și săruri anorganice.
23. Compoziție detergentă, conform uneia din revendicările 19-22, **caracterizată prin aceea că** conține unul sau mai mulți surfactanți, selectați din surfactanți anionici, cationici, neionici, amfoteri sau zwitterionici cu sau fără conținut de săpun, sau amestecurile lor.
- 25 24. Compoziție detergentă, conform revendicării 23, **caracterizată prin aceea că** surfactanții sunt surfactanți anionici și neionici cu conținut de săpun și surfactanți anionici și neionici sintetici fără conținut de săpun.
25. Compoziție detergentă, conform revendicării 24, **caracterizată prin aceea că** surfactanții anionici sunt alchilbensulfonați, alchilsulfatați primari și secundari, olefinsulfonați, alcansulfonați, dialchilsulfosuccinate sau esteri sulfonați ai acizilor grași.
- 30 26. Compoziție detergentă, conform revendicării 24, **caracterizată prin aceea că** surfactanții neionici sunt alcooli etoxilați primari și secundari sau alchilpoliglucozide.
27. Compoziție detergentă, conform uneia din revendicările 19-26, **caracterizată prin aceea că** conține substanțe de albit, silicat de sodiu, agenți fluorescenți, agenți contra redepozitării, săruri anorganice, fermenți, agenți de control al spumării sau agenți de spumare, coloranți sau odoranți.
- 35 28. Compoziție detergentă, conform uneia din revendicările 19-27, **caracterizată prin aceea că** este în stare de praf, lichide, geluri sau calupuri solide.
29. Compoziție detergentă, conform uneia din revendicările 19-28, **caracterizată prin aceea că** se utilizează pentru spălătul stofelor.
- 40 30. Compoziție detergentă, conform uneia din revendicările 19-28, **caracterizată prin aceea că** se utilizează pentru spălătul veselei.

(56) Referințe bibliografice:

1. US 4 694 036 A
2. DD 43221 A

**Șef Direcție
Invenții:**

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria