

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2030-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 06. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96MI/001311**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 01 B 33/26

C 01 B 39/02

B 01 J 29/06

C 11 D 3/08

(71) Přihlášovatel:

CONDEA AUGUSTA S. P. A., Palermo, IT;

(72) Původce:

Zatta Agostino, Sesto Ulteriano, IT;

Mattioli Pier Domenico, Saronno, IT;

Rabaioli Maria Roberta, Cerro Maggiore, IT;

Radici Pierino, Turate, IT;

Aiello Rosario, Rende, IT;

Crea Fortunato, Castrolibero, IT;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Mikroporézní krystalický materiál, způsob jeho výroby a použití v detergentních kompozicích

(57) Anotace:

Mikroporézní krystalický materiál, označený jako zeolit A-LSX, má ve své bezvodé formě molární složení oxidů odpovídající obecnému vzorci $/I/ : /M_{2/n}O + M_{2/n}O/ \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$; ve kterém: $/M/$ a $/M/$ jsou shodné nebo různé a znamenají kationt alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy s mocenstvím $/n/$, $/z/$ znamená číslo v rozmezí od 2,1 do 2,6 včetně. Způsob výroby zahrnuje kroky: spojení dvou vodných roztoků, z nichž jeden obsahuje oxid hlinitý a oxid alkalického kovu, popřípadě i oxid kovu alkalické zeminy a druhý obsahuje oxid křemičitý a oxid alkalického kovu, popřípadě i oxid kovu alkalické zeminy při teplotě 20 až 70 °C, stárnutí reakční směsi při teplotě 60 až 70°C po dobu 0,5 až 15 hodin a krystalizace reakční směsi při teplotě 90 až 100°C po dobu 10 až 120 minut. Mikroporézní krystalický materiál lze použít jako plnivo v detergentních systémech.

CZ 2030-97 A3

č.j.	48335
Dodlo	26. VI. 97
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL. 1

Mikroporézní krystalický materiál, způsob jeho výroby a jeho použití v detergentních kompozicích

Oblast techniky

Vynález se týká mikroporézního krystalického materiálu, zejména mikroporézního krystalického materiálu dále označeného jako zeolit A-LSX (s nízkým obsahem oxidu křemičitého X), a způsobu jeho přípravy. Vynález se rovněž týká použití zmíněného materiálu jako plniva v detergentních systémech. Vynález se také týká detergentních kompozic obsahujících uvedený zeolit A-LSX.

Dosavadní stav techniky

Zeolity, jak přírodního, tak syntetického původu jsou hlinitokřemičitany porézní krystalické povahy, tvořené třírozměrnou mřížkou čtyřstěnu TO_4 , ve které může T znamenat křemík nebo hliník. Přítomnost hliníku v čtyřstěnné koordinaci krystalické mřížky určuje přebytek záporného náboje, který je vyrovnán ionty alkalického kovu (Na, K, Rb, Li nebo Cs), ionty kovů alkalických zemin (Mg nebo Ca) nebo amonnými ionty.

Je známo, že zeolit A se používá jako plnivo v detergentních systémech, které jsou popsány například v patentu US 4,649,036, kde se uvádí, že úkolem tohoto zeolitu je odstraňovat polyvalenční kovové ionty z promývací vody, zejména ionty vápníku, které se nejvyšší měrou podílejí na tvrdosti vody. Nicméně zeolit A snižuje tvrdost vody pouze nepatrnou měrou, vzhledem k tomu, že ve vodě jsou přítomny rovněž hořčíkové ionty, které mají ve

vodném roztoku, při počáteční kontaktní teplotě v průběhu promývání vodou větší poloměr, než je poloměr pórů zmíněného zeolitu.

Z výše uvedeného vyplývá, že je kinetika výměny hořčíkových iontů při pokojové teplotě před zahájením působení mycího systému, obsahujícího například povrchově aktivní činidla, bělicí činidla, atd., velmi pomalá a kapacita zeolitu A, Co se týče odstraňování hořčíkových iontů je tedy v praxi nedostatečná.

Pro zlepšení účinku detergentních kompozic a pro eliminování tvorby zbytkových usazenin na textiliích je třeba z promývacího systému zcela odstranit ionty hořčíku a vápníku. Pokud by se tyto ionty neodstraní, mohly by být rozpustné vápníkové a hořčíkové soli, které se zpravidla vyskytují ve vodě, v přítomnosti dalších složek detergentní kompozice, například uhličitanu sodnému, příčinou vzniku sraženin směsových vápenatých a hořečnatých uhličitanů a hydrátů těchto uhličitanů.

Kromě toho vznik slabě rozpustných solí těchto iontů, zejména v detergentních kompozicích obsahujících aniontová povrchově aktivní činidla, snižuje aktivní množství těchto složek, dostupné pro samotné mytí. K tomu je třeba dodat, jak již bylo uvedeno, že tyto soli tvoří usazeniny na textiliích, které mohou v konečném důsledku způsobit poškození těchto textilií.

Dalším zeolitem, známým v oblasti týkající se detergentních sloučenin, je zeolit X, který je popsán například v německém patentu DD 43,221. Tento zeolit má dostatečně veliké póry, aby umožnil rychlou iontovou výměnu, zejména hořečnatých iontů. Nicméně poměr křemíku a

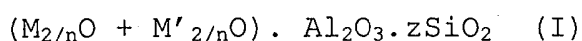
hliníku, na rozdíl od zeolitu A, vždy přesahuje 1, což má za následek snížení celé kapacity iontové výměny. Navíc, zatímco u zeolitu A jsou všechna místa přístupna pro iontovou výměnu (rovnoměrný porézní systém se středním průměrem pórů 4,2 Å), u zeolitu X jsou v mřížce oblasti méně přístupné pro iontovou výměnu (nerovnoměrný porézní systém: oblasti se středním průměrem pórů 7,4 Å a oblasti se středním průměrem pórů 2,2 Å). Jako kompromisní řešení byl navržen zeolit s poměrem křemíku ku hliníku pohybujícím se v rozmezí od 0,9 do 1,1, tedy s poměrem podobným poměru v zeolitu A, a tento zeolit byl označen jako zeolit LSX (nízký obsah oxidu křemičitého X), který vykazuje výhodnou kapacitu pro iontovou výměnu blízkou kapacitě zeolitu A díky poměru křemíku a hliníku, a současně rychlou iontovou výměnu typickou pro zeolit X, které dosahuje díky své struktuře. Zmíněný zeolit LSX je popsán například v patentu GB 1,580,928.

Nicméně dosud známé způsoby přípravy tohoto zeolitu LSX jsou extrémně finančně náročné, čímž se snižuje ekonomickou přijatelnost a komerční využitelnost tohoto zeolitu. Výroba tohoto zeolitu vyžaduje při teplotě nižší, než 50°C extrémně dlouhou produkční dobu a zvláště dlouhou dobu potřebnou pro stárnutí (15 až 100 hodin). Tato výroba navíc vyžaduje vysoký poměr oxidu draselného ku celkovému množství oxidu draselného a oxidu sodného, který se pohybuje mezi 0,1 až 0,4, což sebou přináší další negativní prvek, kterým je přítomnost draslíku v konečném zeolitu. Takto připravený zeolit je třeba následně čistit, aby se dosáhlo požadované kapacity a rychlosti iontové výměny a vlastností, které produkt vyžaduje, aby mohl být vhodně použit v detergentních kompozicích.

Nyní se překvapivě zjistilo, že výše popsané problémy lze řešit pomocí jednoduššího a finančně méně náročného způsobu, který umožňuje získat nový mikroporézní krystalický materiál, označovaný jako zeolit A-LSX (nízký obsah oxidu křemičitého X). Zmíněný zeolit charakterizuje struktura reprezentující výhody jak zeolitu typu A, tak zeolitu typu X. Navíc je zmíněný zeolit zvláště vhodný pro použití v detergentní oblasti, díky tomu, že poskytuje vysokou kapacitu pro odstraňování vápenatých a hořečnatých iontů, přítomných ve vodě při normální mycí teplotě a současně vysokou rychlost odstraňování těchto iontů za popsaných podmínek. Rovněž je třeba poznamenat, že zeolit A-LSX podle vynálezu poskytuje kapacitu a rychlost výměny hořečnatých a vápenatých iontů, která je podstatně vyšší, než kapacita a rychlost dosažená pouhým fyzikálním smísením zeolitu A a zeolitu X. Navíc, u zeolitu A-LSX podle vynálezu je řádově 20 až 30 % zeolitu LSX dostatečným množstvím pro získání požadovaného výkonu ve smyslu kapacity a rychlosti výměny vápenatých a hořečnatých iontů. Avšak pokud je to nezbytné, může zeolit LSX dosahovat až 90 %.

Podstata vynálezu

Jak již bylo uvedeno, vynález poskytuje mikroporézní krystalický materiál, označený jako zeolit A-LSX, který má ve své bezvodé formě molární složení oxidů odpovídající obecnému vzorci (I):



ve kterém:

M a M' jsou shodné nebo různé a znamenají kationt alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy s mocenstvím n;

z znamená číslo v rozmezí od 2,1 do 2,6 včetně.

Výhodně jsou M a M' různá a znamenají alkalický kov a výhodněji znamenají sodík, resp. draslík.

Zeolit A-LSX podle vynálezu se získá způsobem zahrnujícím:

a) přípravu dvou vodných roztoků obsahujících:

Al_2O_3 a $\text{M}_{2/n}\text{O}$ nebo Al_2O_3 a směs $\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O}$;

SiO_2 a $\text{M}_{2/n}\text{O}$ nebo SiO_2 a směs $\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O}$;

ve kterých je množství reakčních složek dostatečné pro dosažení následujících molárních poměrů

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2,30 do 2,60 včetně, výhodně od 2,40 do 2,55 včetně;

$(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})/\text{SiO}_2$ od 2,40 do 1,20 včetně, výhodně od 1,70 do 1,25 včetně;

$\text{M}_{2/n}\text{O}/(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})$ od 0,91 do 1,00 včetně, výhodně od 0,94 do 0,96 včetně;

$\text{H}_2\text{O}/(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})$ od 20 do 40 včetně, výhodně od 22 do 33 včetně;

b) uvedení těchto dvou směsí připravených ve stupni a) do vzájemného kontaktu při teplotě 20°C až 70°C a udržení tohoto kontaktu po dobu 1 až 30 minut;

c) stárnutí směsi získané ve stupni b) při teplotě 60°C až 70°C po dobu 30 minut až 15 hodin, výhodně po dobu 2 až 8 hodin;

d) krystalizace směsi získané ve směsi c) při teplotě 90°C až 100°C po dobu 10 až 120 minut, výhodně po dobu 30 až 60 minut.

Stupeň a) výše popsaného postupu se provádí při teplotě 20°C až 200°C, přičemž volba teploty závisí na volbě výchozího materiálu.

Zdrojem hliníku, použitého ve stupni a) způsobu podle vynálezu je roztok hlinitanu sodného nebo roztok hlinitanu sodného a draselného.

Zdrojem oxidu křemičitého použitého ve stupni a) způsobu podle vynálezu, je roztok křemičitanu sodného nebo roztok křemičitanu sodného a křemičitanu draselného, ve kterém je poměr oxidu křemičitého ku oxidu sodnému nebo oxidu křemičitému ku celkovému množství oxidu sodného a oxidu draselného celým číslem nebo podílem tohoto čísla od 1 do 3 včetně.

Zdrojem kationtů použitých ve stupni a) způsobu podle vynálezu, je hydroxid sodný nebo směs hydroxidu sodného a draselného.

U výhodného provedení způsobu podle vynálezu M znamená sodík a M' znamená draslík, tyto reakční složky se smísí ve stupni b) při pokojové teplotě společným přidáním vodných roztoků připravených ve stupni a) za stálého míchání do vody, přičemž se míchá pata vody.

V průběhu stárnutí ve stupni c) se hmota nechá odstát, výhodně v klidových podmínkách. Míchání směsi v tomto

stadiu není kritickým parametrem, ale přesto je výhodné provádět stárnutí v kroku c) za statických podmínek a krystalizaci ve stadiu d) za statických podmínek nebo za míchání (míchání se provádí pomocí běžných zařízení, známých odborníkům v daném oboru).

Podle dalšího způsobu provedení podle vynálezu M znamená sodík a M' znamená draslík, reakční směs ve stupni b), se tvoří přidáním roztoku hlinitanu sodného nebo roztoku hlinitanu sodného a draselného připravených ve stupni a), roztoku křemičitanu sodného nebo roztoku křemičitanu sodného a draselného připravených ve stupni a), za stálého míchání při teplotě dostatečné pro dosažení průměrné výsledné teploty 60°C až 70°C a následně stupně c) a d) se provádějí za již popsanych podmínek.

Na konci krystalizačního stupně b) se pevný krystalický produkt oddělil z matečné směsi běžnými způsoby, například filtrací, promyl demineralizovanou vodou a vysušil. Sušení se běžně provádí při teplotě dosahující přibližně 170°C a výhodně při teplotě pohybující se řádově v rozmezí od 90°C do 120°C a po dobu dostatečnou pro úplnou nebo v podstatě úplnou eliminaci nasákavé vody.

Výhodný finální produkt má následující složení, co se týče molárního zastoupení oxidů:

Na_2O od 0,9 do 0,99 včetně;

K_2O od 0,1 do 0,01 včetně;

Al_2O_3 odpovídá 1,00;

SiO_2 od 2,10 do 2,30 včetně; a

obsah krystalické vody se pohybuje v rozmezí od 21 % do 24 % včetně.

Zeolit A-LSX podle vynálezu má střední průměr částic v rozmezí od 0,9 μm do 10 μm včetně a výhodně v rozmezí od 1,5 μm do 5 μm včetně.

Vynález se rovněž týká využití zmíněného zeolitu A-LSX jako plniva v detergentních systémech.

Vynález se rovněž týká detergentních kompozic, obsahujících výše popsaný zeolit A-LSX.

Zeolit A-LSX může být zabudován do detergentních kompozic v libovolné fyzikální formě, například ve formě prášků, kapalin, gelů a tuhých tyčinek. Obecně lze použít již známé formulační principy, platné pro použití zeolitu 4A v detergentních kompozicích.

Zeolit A-LSX podle vynálezu lze použít jako plnivo, a to buď samotný, nebo společně s dalšími obecně používanými plnivy. Zmíněný zeolit A-LSX může v detergentních kompozicích používaných pro normální aplikace nahradit zeolit A a zeolit LSX. Dvěmi třídami detergentních kompozic, ve kterých lze zeolit zejména podle vynálezu použít jsou prací detergenty a detergenty určené pro myčky nádobí.

Celkové množství plniva, přítomného v detergentních kompozicích představuje zpravidla 20 hm. % až 80 hm. %, přičemž toto množství může tvořit zcela nebo částečně zeolit A-LSX podle vynálezu. Pokud je to žádoucí, může být zeolit A-LSX použit v kombinaci s dalšími hlinitokřemičitany, například se zeolitem A. Množství zeolitu A-LSX přítomného v detergentních kompozicích podle

vynálezu se výhodně pohybuje v rozmezí od 20 hm. % do 50 hm. %.

Dalšími plnivy, které lze použít do detergentních kompozic jsou například polymerní karboxyláty, například polyakryláty, kopolymery kyseliny akrylové a maleinové, fosfináty kyseliny akrylové; monomerní karboxyláty, například nitrotriacetáty a ethylendiaminotetraacetáty; anorganické soli, například uhličitan sodný, a mnoho dalších běžně používaných sloučenin, které jsou odborníkům v dané oblasti známe.

Zeolit A-LSX podle vynálezu je použitelný zejména v detergentních kompozicích, které neobsahují vůbec plniva obsahující anorganický fosforečnan, jakým je např. orthofosforečnan, metafosforečnan nebo arafosforečnan sodný, nebo je obsahují pouze v malém množství.

Detergentní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat jako podstatné složky jedno nebo několik povrchově aktivních činidel, přičemž tímto povrchově aktivním činidlem může být aniontové, kationtové, neiontové, amfoterní nebo zwitterionové povrchově aktivní činidlo, případně obsahující mýdlo, nebo jejich směsi. Pro účely tohoto vynálezu je komerčně dostupná celá řada povrchově aktivních činitelů. Seznam těchto povrchově aktivních činidel lze nalézt např. v publikaci „Surface - Active Agents and Detergents“, sv. I a II, jejímiž autory jsou Schwartz, Perry a Berch.

Výhodnými povrchově aktivními činidly jsou aniontová a neiontová povrchově aktivní činidla obsahující mýdlo a syntetická aniontová a neiontová povrchově aktivní činidla neobsahující mýdlo.

Aniontová povrchově aktivní činidla jsou v daném oboru dobře známa. Těmito činidly jsou například alkylbenzensulfonáty, zejména natriumalkylbenzensulfonáty mající alkylový řetězec s 8 až 15 atomy uhlíku; primární a sekundární alkylsulfáty, zejména natriumsulfáty primárního alkoholu s 12 až 15 atomy uhlíku; olefinsulfonáty; alkansulfonáty; dialkylsulfosukcináty; a estery sulfonovaných mastných kyselin.

Vhodnými neiontovými povrchově aktivními činidly jsou ethoxylované primární a sekundární alkoholy, zejména ethoxylované primární a sekundární alkoholy s 11 až 18 atomy uhlíku, obsahující 1 až 20 molů ethylenoxidů na mol alkoholu a alkylpolyglukosidy. Volba povrchově aktivního činidla a jeho množství závisí na konečném použití detergentní kompozice. Do detergentů, určených pro myčky nádobí je například výhodné použít malé množství neiontového povrchově aktivního činidla s nízkou pěnivostí. V případě detergentních kompozic určených pro praní textilií lze použít různá povrchově aktivní činidla, která jsou odborníkům v daném oboru dobře známa a jejichž volba bude záviset na konečném použití zmíněné detergentní kompozice, tj. zda je určena pro ruční praní nebo pro praní v pračce.

Celkové množství povrchově aktivního činidla přítomného v detergentních kompozicích zřejmě závisí na jejich konečném použití, takže například v detergentních kompozicích určených pro myčky nádobí může být nízké, např. 0,5 hm. % a v detergentních kompozicích, určených např. pro ruční praní textilií může být vysoké, tj. může dosahovat např. až 60 hm. %. V případě detergentních kompozic určených pro praní textilií se množství povrchově aktivního činidla pohybuje zpravidla od 5 % do 40 %.

Výhodný typ detergentní kompozice určené pro praní textilií v pračce obsahuje aniontová povrchově aktivní činidla a neiontová povrchově aktivní činidla v hmotnostním poměru dosahujícím alespoň 0,67:1, výhodně 1:1 a výhodněji v hmotnostním poměru pohybujícím se v rozmezí od 1:1 do 10:1.

Detergentní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat bělicí činidla. Detergentní kompozice určené pro myčky nádobí mohou obsahovat jako bělicí činidlo chlór, zatímco detergentní kompozice pro praní textilií mohou obsahovat jako bělicí činidla peroxidy, např. anorganické soli perkyselin nebo organické peroxykyseliny, které lze použít společně s aktivátory, jejichž úkolem je zvyšovat bělicí účinek při nízké pracovní teplotě. Pro odborníka v daném oboru opět není problematické zvolit nejvhodnější bělicí činidlo.

Dalšími složkami, které mohou být přítomny v detergentních kompozicích podle vynálezu, jsou křemičitan sodný, fluorescenční činidla, antiredepoziční činidla, anorganické soli (např. síran sodný), enzymy, činidla kontrolující pěnovost nebo pěnidla, pigmenty a parfémy. Je třeba uvést, že tento seznam není vyčerpávající. Detergentní kompozice podle vynálezu mohou být připraveny různými, v daném oboru známými, způsoby. Detergenty v práškové formě lze připravit např. sušením suspenze slučitelných složek rozprašováním a následným nastříkáním těchto složek, které nelze použít v suspenzním procesu, na již vysušené slučitelné složky. Pro odborníka v daném oboru nebude problém určit, které složky může zahrnout do suspenze a které musí být následně dodávkovány nebo nastříkány na částice vysušené suspenze. Zeolit A-LSX podle vynálezu lze zpravidla zahrnout do suspenze, ale lze použít

i další způsoby zabudování do detergentní kompozice, např. slučování suchých prášků.

Zeolit A-LSX podle vynálezu, který má částice s malým průměrem, je použitelný zejména v kapalných detergentních kompozicích. Tyto kompozice a způsoby jejich přípravy jsou odborníkům v daném oboru dobře známy.

K lepšímu porozumění vynálezu a jeho jednotlivých provedení poslouží následující příklady, které mají však pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Pata demineralizované vody (1 300 dílů) se zavedla při pokojové teplotě (přibližně 20°C) do ocelového reaktoru s kapacitou 3 litry, opatřeného míchadlem, teploměrem a pláštěm s olejovou cirkulací spojeným s lázní pro regulaci teploty. Pomocí dvou kapaček se do reaktoru zaváděly současně v průběhu 30 minut a za stálého míchání následující roztoky:

křemičitanu sodného (700 dílů) 13 % oxidu křemičitého a 6,5 % oxidu sodného při teplotě přibližně 20°C;

hlinitanu sodného (1 000 dílů) 6,2 % oxidu hlinitého a 16,3 % oxidu sodného, který obsahuje navíc 27,5 dílu oxidu draselného při teplotě přibližně 20°C.

Získaná gelová hmota se ohřála za stálého míchání pomocí oleje, cirkulujícího pláštěm na teplotu 70°C. Po dosažení této teploty se míchání zastavilo a tato teplota se udržovala dalších 12 hodin.

Po uplynutí této doby, kdy probíhalo stárnutí hmoty se opět zahájilo míchání a hmota se ohřála přibližně na 96°C. Při této teplotě se za stálého míchání udržovala další 2 hodiny, až do dosažení úplné krystalizace.

Získané krystaly se odfiltrovaly za vakua, promyly demineralizovanou vodou, vysoušely 4 hod v peci při 100°C a nechaly stabilizovat na vzduchu. Tímto způsobem se získal zeolit A-LSX, jehož fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2

Pata demineralizované vody (400 dílů) se zavedla při pokojové teplotě (přibližně 20°C) do ocelového reaktoru s kapacitou 2 litry, opatřeného míchadlem, teploměrem a pláštěm s olejovou cirkulací spojeným s lázní pro regulaci teploty. Pomocí dvou kapaček se do reaktoru zaváděly současně v průběhu 30 minut a za stálého míchání následující roztoky:

křemičitanu sodného (500 dílů) 26,7 % oxidu křemičitého a 13,35 % oxidu sodného při teplotě přibližně 20°C;

hlinitanu sodného (1 100 dílů) 8,9 % oxidu hlinitého a 13,7 % oxidu sodného, který obsahuje navíc 14,1 dílu oxidu draselného při teplotě přibližně 20°C.

Získaná gelová hmota se ohřála za stálého míchání pomocí oleje, cirkulujícího pláštěm na teplotu 70°C. Po dosažení této teploty se míchání zastavilo a tato teplota se udržovala dalších 6 hodin.

Po uplynutí této doby, kdy probíhalo stárnutí hmoty se opět zahájilo míchání a hmota se ohřála přibližně na 96°C. Při této teplotě se za stálého míchání udržovala další 2 hodiny, až do dosažení úplné krystalizace.

Získané krystaly se odfiltrovaly za vakua, promyly demineralizovanou vodou, vysoušely 4 hod v peci při 100°C a nechaly stabilizovat na vzduchu. Tímto způsobem se získal zeolit A-LSX, jehož fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 3

Do ocelového reaktoru s kapacitou 2 litry, opatřeného míchadlem, teploměrem a pláštěm s olejovou cirkulací spojeným s lázní pro regulaci teploty se zavedl následující roztok:

hlinitanu sodného (1 525 dílů) 6,0 % oxidu hlinitého a 6,72 % oxidu sodného, který obsahuje navíc 14,15 dílu oxidu draselného při teplotě přibližně 65°C.

Pomocí kapačky se v průběhu přibližně 5 minut přidal následující roztok:

křemičitanu sodného (475 dílů) 28,4 % oxidu křemičitého a 14,2 % oxidu sodného při teplotě přibližně 65°C.

Získaná gelová hmota se udržovala 30 min za stálého míchání při teplotě 65°C. Po uplynutí této doby se míchání zastavilo a hmota se nechala 12 hod odstát při 65°C až 67°C.

Po uplynutí této doby, kdy probíhalo stárnutí hmoty se opět zahájilo míchání a hmota se ohřála přibližně na 96°C. Při této teplotě se za stálého míchání udržovala další 2 hodiny, až do dosažení úplné krystalizace.

Získané krystaly se odfiltrovaly za vakua, promyly demineralizovanou vodou, vysoušely 4 hod v peci při 100°C a nechaly stabilizovat na vzduchu. Tímto způsobem se získal zeolit A-LSX, jehož fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 4

Do ocelového reaktoru s kapacitou 2 litry, opatřeného míchadlem, teploměrem a pláštěm s olejovou cirkulací spojeným s lázní pro regulaci teploty se zavedl následující roztok:

hlinitanu sodného (1 512 dílů) 6,8 % oxidu hlinitého a 7,94 % oxidu sodného, který obsahuje navíc 15,1 dílu oxidu draselného při teplotě přibližně 65°C.

Pomocí kapačky se v průběhu přibližně 5 minut přidal následující roztok:

křemičitanu sodného (488 dílů) 28,4 % oxidu křemičitého a 14,2 % oxidu sodného při teplotě přibližně 65°C.

Získaná gelová hmota se udržovala 30 min za stálého míchání při teplotě 65°C. Po uplynutí této doby se míchání zastavilo a hmota se nechala 5 hod odstát při 65°C až 67°C.

Po uplynutí této doby, kdy probíhalo stárnutí hmoty se opět zahájilo míchání a hmota se ohřála přibližně na 90°C až 92°C. Při této teplotě se za stálého míchání udržovala další 2 hodiny, až do dosažení úplné krystalizace.

Získané krystaly se odfiltrovaly za vakua, promyly demineralizovanou vodou, vysoušely 4 hod v peci při 100°C a nechaly stabilizovat na vzduchu. Tímto způsobem se získal zeolit A-LSX, jehož fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Fyzikální vlastnosti	Příklad č.			
	1	2	3	4
Poměr zeolitu A/LSX	40/60	75/25	20/80	80/20
Povrchová plocha (m ² /g)	229	130	426	103
Střední průměr částic (μ)	5,0	3,5	4,0	3,7
Obsah vody (%)	23,3	21,9	23,3	21,5

Příklad 5

Výměna vápenatých iontů

Rychlost a kapacita výměny vápenatých iontů se měřila za použití zařízení se specifickou iontovou elektrodou ve standardním systému. Pro tento účel se 1 litr vodného roztoku obsahující chlorid vápenatý v rozsahu 3,135 mmolů a 20 cm³ pufrového roztoku s pH hodnotou 10,2, míchal a udržoval při konstantní teplotě 22°C. Po ponoření předem stabilizované a kalibrované elektrody specifické pro vápník se zavedl zeolitový vzorek (seznam použitých zeolitů je uveden v následujících tabulkách 2 až 4) odpovídající 1 g bezvodého produktu.

Snížení množství vápenatých iontů v roztoku se měřilo a kontinuálně zaznamenávalo za účelem získání kinetiky iontové výměny uskutečňované zeolitem. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Kinetika výměny Ca²⁺ iontů při 24°C

mg CaO na g zeolitu						
Čas	A	X	A-LSX	A-LSX	MIX 75	MIX 80
(s)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(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): Zeolit A;

(2): Zeolit X (Si/Al poměr 1,24);

- (3): Zeolit A-LSX; A/LSX poměr 75/25 XRD analýzou (zeolit z příkladu 2);
- (4): Zeolit A-LSX; A/LSX poměr 20/80 XRD analýzou (zeolit z příkladu 3);
- (5): MIX 75 - fyzikální směs zeolitu A a zeolitu X v poměru 75/25;
- (6): MIX 80 - fyzikální směs zeolitu A a zeolitu X v poměru 20/80;

Příklad 6

Výměna vápenatých iontů

Za použití zařízení popsaného v příkladu 5 a za použití stejných provozních podmínek se měřila kinetika výměny vápenatých iontů ve stejném vodném systému s přidaným chloridem sodným, jehož koncentrace dosahovala 0,01 molu/l. Všechny ostatní chemické druhy měly stejnou koncentraci. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Kinetika výměny Ca^{2+} iontů při 24°C				NaCl 0,01 molu/l		
mg CaO na g zeolitu						
Čas	A	X	A-LSX	A-LSX	MIX 75	MIX 80
(s)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(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): Zeolit A;

(2): Zeolit X (Si/Al poměr 1,24);

(3): Zeolit A-LSX; A/LSX poměr 75/25 XRD analýzou (zeolit z příkladu 2);

(4): Zeolit A-LSX; A/LSX poměr 20/80 XRD analýzou (zeolit z příkladu 3);

(5): MIX 75 - fyzikální směs zeolitu A a zeolitu X v poměru 75/25;

(6): MIX 80 - fyzikální směs zeolitu A a zeolitu X v poměru 20/80;

Příklad 7**Výměna hořečnatých iontů**

Za použití zařízení popsaného v příkladu 5 modifikovaného pro použití elektrody specifické pro hořečnatý iont a za použití stejných podmínek se měřila ve stejném vodném systému kinetika výměny hořečnatých iontů. Pro tento účel se 1 litr vodného roztoku, obsahující chlorid hořečnatý v rozsahu 3,135 mmolů hořčíku a 20 cm³ pufovacího roztoku s pH hodnotou 10,2, míchal a udržoval při konstantní teplotě 22°C. Po ponoření předem stabilizované a kalibrované elektrody specifické pro hořčík se zavedl zeolitový vzorek (seznam použitých zeolitů je uveden v následující tabulce 4) odpovídající 1 g bezvodého produktu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Kinetika výměny Mg ²⁺ iontů při 24°C						
mg MgO na g zeolitu						
Čas (min)	A (1)	X (2)	A-LSX (3)	A-LSX (4)	MIX 75 (5)	MIX 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): Zeolit A;

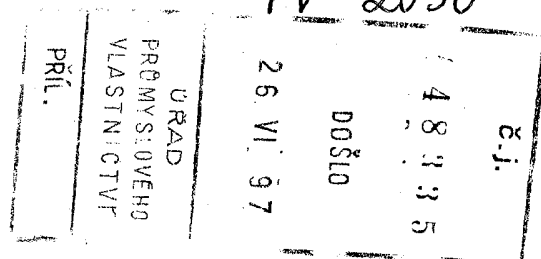
(2): Zeolit X (Si/Al poměr 1,24);

(3): Zeolit A-LSX; A/LSX poměr 75/25 XRD analýzou (zeolit z příkladu 2);

(4): Zeolit A-LSX; A/LSX poměr 20/80 XRD analýzou (zeolit z příkladu 3);

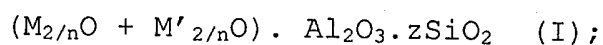
(5): MIX 75 - fyzikální směs zeolitu A a zeolitu X v poměru 75/25;

(6): MIX 80 - fyzikální směs zeolitu A a zeolitu X v poměru 20/80;



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Mikroporézní krystalický materiál, označený jako zeolit A-LSX, v y z n a č e n ý t í m , že má ve své bezvodé formě molární složení oxidů odpovídající obecnému vzorci (I):



ve kterém:

M a M' jsou shodné nebo různé a znamenají kationt alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy s mocenstvím n;

z znamená číslo v rozmezí od 2,1 do 2,6 včetně.

2. Mikroporézní krystalický materiál podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že M a M' jsou vzájemně odlišná a znamenají alkalický kov.

3. Mikroporézní krystalický materiál podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že M znamená sodík a M' znamená draslík.

4. Způsob výroby mikroporézního krystalického materiálu podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

a) přípravu dvou vodných roztoků obsahujících:

Al_2O_3 a $\text{M}_{2/n}\text{O}$ nebo Al_2O_3 a směs $\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O}$;

SiO_2 a $\text{M}_{2/n}\text{O}$ nebo SiO_2 a směs $\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O}$;

ve kterých je množství reakčních složek dostatečné pro dosažení následujících molárních poměrů

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2,30 do 2,60 včetně;

$(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})/\text{SiO}_2$ od 2,40 do 1,20 včetně;

$\text{M}_{2/n}\text{O}/(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})$ od 0,91 do 1,00 včetně;

$\text{H}_2\text{O}/(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})$ od 20 do 40 včetně;

b) uvedení těchto dvou směsí připravených ve stupni a) do vzájemného kontaktu při teplotě 20°C až 70°C a udržení tohoto kontaktu 1 až 30 minut;

c) stárnutí směsi získané ve stupni b) při teplotě 60°C až 70°C po dobu 30 minut až 15 hodin;

d) krystalizace směsi získané ve směsi c) při teplotě 90°C až 100°C po dobu 10 až 120 minut.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že množství reakčních složek ve stupni a) je dostatečné pro dosažení následujících molárních poměrů:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2,40 do 2,55 včetně;

$(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})/\text{SiO}_2$ od 1,70 do 1,25 včetně;

$\text{M}_{2/n}\text{O}/(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})$ od 0,94 do 0,96 včetně;

$\text{H}_2\text{O}/(\text{M}_{2/n}\text{O} + \text{M}'_{2/n}\text{O})$ od 22 do 33 včetně.

6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že stárnutí ve stupni c) se provádí 2 až 8 hodin.

7. Způsob podle některého z nároků 4 až 6, v y z n a - č e n ý t í m , že krystalizační stupeň d) se provádí 30 až 60 minut.

8. Způsob podle některého z nároků 4 až 7, v y z n a - č e n ý t í m , že se stupeň a) provádí při teplotě v rozmezí od 20°C do 220°C.

9. Způsob podle některého z nároků 4 až 8, v y z n a - č e n ý t í m , že zdrojem hliníku použitelným na stupni a) je roztok hlinitanu sodného nebo roztok hlinitanu sodného a draselného.

10. Způsob podle některého z nároků 4 až 9, v y z n a - č e n ý t í m , že zdrojem křemíku použitelným ve stupni a) je roztok křemičitanu sodného nebo roztok křemičitanu sodného a křemičitanu draselného, ve kterém je poměr oxidu křemičitého ku oxidu sodnému nebo oxidu křemičitému ku celkovému množství oxidu sodného a oxidu draselného celým číslem nebo podílem tohoto čísla od 1 do 3 včetně.

11. Způsob podle některého z nároků 4 až 10, v y - z n a č e n ý t í m , že zdrojem kationtů použitelným ve stupni a) je hydroxid sodný nebo směs hydroxidu sodného a draselného.

12. Způsob podle některého z nároků 4 až 11, v y - z n a č e n ý t í m , že M znamená sodík a M' znamená draslík, reakční složky se smísí ve stupni b) při pokojové teplotě společným přidáním vodných roztoků připravených ve stupni a) za stálého míchání, přičemž se míchá pouze pata vody.

13. Způsob podle některého z nároků 4 až 12, v y - z n a č e n ý t í m , že v průběhu stárnutí ve stupni c) se hmota nechá odstát v klidových podmínkách.

14. Způsob podle některého z nároků 4 až 13, v y - z n a č e n ý t í m , že krystalizační stupeň d) se provádí za statických podmínek nebo za míchání.

15. Způsob podle některého z nároků 4 až 11, v y - z n a č e n ý t í m , že M znamená sodík a M' znamená draslík, a že je možné připravit reakční směs ve stupni b) přidáním roztoku hlinitanu sodného nebo roztoku hlinitanu sodného a draselného připravených ve stupni a), roztoku křemičitanu sodného nebo roztoku křemičitanu sodného a draselného připravených ve stupni a) za stálého míchání při teplotě dostatečné pro dosažení průměrné výsledné teploty

60°C až 70°C a následně stupně c) a d) se provádějí za již popsaných podmínek.

16. Mikroporézní krystalický materiál podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že jeho složení ve smyslu molárního zastoupení oxidů je následující:

Na_2O od 0,9 do 0,99 včetně;

K_2O od 0,1 do 0,01 včetně;

Al_2O_3 odpovídá 1,00;

SiO_2 od 2,10 do 2,30 včetně; a

obsah krystalické vody se pohybuje v rozmezí od 21 % do 24 % včetně.

17. Mikroporézní krystalický materiál podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se střední průměr částic pohybuje v rozmezí od 0,9 μm do 10 μm včetně.

18. Mikroporézní krystalický materiál podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se střední průměr částic pohybuje v rozmezí od 1,5 μm do 5 μm včetně.

19. Použití mikroporézního krystalického materiálu podle některého z předcházejících nároků jako plniva v detergentních systémech.

20. Detergentní kompozice, v y z n a č e n é t í m , že obsahují mikroporézní krystalický materiál podle některého z předcházejících nároků buď samotný, nebo v přítomnosti dalších plniv.

21. Detergentní kompozice podle nároku 20, v y z n a - č e n é t í m , že se množství přítomného plniva pohybuje v rozmezí od 20 do 80% hmotnosti.

22. Detergentní kompozice podle nároku 20, v y z n a - č e n é t í m , že se množství přítomného plniva pohybuje v rozmezí od 20 do 50% hmotnosti.

23. Detergentní kompozice podle některého z nároků 20 až 22, v y z n a č e n é t í m , že další plnivo se zvolí ze skupiny zahrnující zeolit A, polymerní karboxyláty, monomerní polykarboxyláty a anorganické soli.

24. Detergentní kompozice podle některého z nároků 20 až 23, v y z n a č e n é t í m , že obsahují jedno nebo několik povrchově aktivních činidel zvolených z aniontových, kationtových, neiontových, amfoterních nebo zwitterionových povrchově aktivních činidel, případně obsahujících mýdlo, nebo z jejich směsí.

25. Detergentní kompozice podle nároku 24, v y z n a -
č e n é t í m , že povrchově aktivními činidly jsou
aniontová a neiontová povrchově aktivní činidla obsahující
mýdla a syntetická aniontová a neiontová povrchově aktivní
činidla neobsahující mýdlo.

26. Detergentní kompozice podle nároku 25, v y z n a -
č e n é t í m , že aniontovými povrchově aktivními
činidly jsou alkylbenzensulfonáty, primární a sekundární
alkylsulfáty, olefinsulfonáty, alkansulfonáty,
dialkylsulfosukcináty nebo estery sulfonovaných mastných
kyselin.

27. Detergentní kompozice podle nároku 25, v y z n a -
č e n é t í m , že neiontovými povrchově aktivními
činidly jsou ethoxylované primární a sekundární alkoholy
nebo alkylpolyglukosidy.

28. Detergentní kompozice podle některého z nároků 20
až 27, v y z n a č e n é t í m , že obsahují bělicí
činidla, křemičitan sodný, fluorescenční činidla,
antiredepoziční činidla, anorganické soli, enzymy, činidla
kontrolující pěnivost nebo pěnidla, pigmenty a parfémy.

29. Detergentní kompozice podle některého z nároků 20 až 28, v y z n a č e n é t í m , že mají formu prášku, kapalin, gelů nebo pevných tyčinek.

30. Detergentní kompozice podle některého z nároků 20 až 29, v y z n a č e n é t í m , že jsou použitelné pro praní textilií.

31. Detergentní kompozice podle některého z nároků 20 až 29, v y z n a č e n é t í m , že jsou použitelné pro myčky nádobí.

Zastupuje: