(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 358 984**

(51) Int. Cl.:
C11D 3/12 (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01936616 .0**
(96) Fecha de presentación : **23.05.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1294840**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2003**

(54) Título: **Composiciones de zeolita y su uso.**

(30) Prioridad: **02.06.2000 GB 0013406**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2011

(73) Titular/es: **PQ SILICAS UK LIMITED**
Bank Quay 4 Liverpool Road Warrington
Cheshire WA5 1AQ, GB

(72) Inventor/es: **Araya, Abraham**

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 358 984 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de zeolita y su uso

Esta invención se refiere a composiciones de zeolita y a su uso y, en particular, a composiciones de zeolita que se usan en un medio que tienen un valor de pH muy por debajo del valor de pH natural de las suspensiones de zeolita.

Las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos, son materiales muy conocidos que tienen una diversidad de usos, y son descritos con frecuencia como tamices moleculares. Las suspensiones acuosas de algunas zeolitas, en particular las que tienen una baja proporción entre Si y Al, tienen un pH alcalino, a menudo mayor que 10. Sin embargo, existe una serie de usos en los que sería conveniente que estas suspensiones de zeolita pudiesen producirse a un pH menor. Estos usos incluyen la fabricación de papel, pinturas, aplicaciones dentales, detergentes de pH bajo, para tejidos y vajilla, y ciertas aplicaciones de adsorción y catalíticas. Cualquier intento para reducir el pH de una suspensión alcalina de dichas zeolitas hasta un valor en el intervalo, por ejemplo, de 5 a 9, por ejemplo mediante la adición de un ácido, normalmente produce, con el tiempo, la degradación de la naturaleza cristalina de la zeolita debido a la eliminación de la especie de aluminio por hidrólisis. Además, la adición de grandes volúmenes de agua tampoco es eficaz para disminuir el pH de una suspensión de zeolita.

El documento US 4874504 divulga un control mejorado sobre el intercambio de metales nobles de un catalizador de zeolita usando bases orgánicas voluminosas para controlar el pH durante la etapa de carga del metal. El pH de una suspensión acuosa de zeolita se ajusta con una base orgánica con un tamaño suficiente para evitar la entrada de cationes orgánicos en la estructura porosa del catalizador de zeolita. La descripción trata de materiales con menor fuerza ácida que las zeolitas de aluminosilicato convencionales, por ejemplo Ga-zeolitas e In-zeolitas.

De modo sorprendente, ahora se ha diseñado una composición de zeolita que produce una suspensión acuosa de zeolita que es estable a un valor de pH muy por debajo del valor al que las suspensiones conocidas de zeolita son estables, y que puede usarse para una diversidad de aplicaciones usando un pH menor que el posible con formulaciones convencionales que contienen zeolitas. Usando estas composiciones es posible producir una suspensión acuosa de zeolita con un pH muy por debajo de 10, sin la adición de un ácido.

En general, la fórmula empírica de una zeolita es:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un catión metálico que tiene una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3. Se conocen muchos tipos diferentes de zeolita, con diversas proporciones entre sílice a alúmina. Sin embargo, habitualmente M es un metal alcalino.

Según un aspecto de esta invención, se describe un procedimiento para usar una composición de zeolita preparando una composición acuosa con un pH en el intervalo de 4-10, que comprende formar una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal del segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente 2,0 % a aproximadamente 40 % en peso del resto del primer metal,

y usar dicha mezcla en la composición acuosa, que se caracteriza porque M es un metal alcalino.

La anterior forma de fórmula empírica se usa para simplificar la expresión de las proporciones molares de los componentes, pero puede observarse que la proporción entre átomos de Si y átomos de Al en esta fórmula es igual a x/2, y que la proporción entre moléculas de agua y átomos de Al es igual a y/2.

El metal alcalino preferido es el sodio.

Las zeolitas usadas en la invención pueden tener la estructura de cualquiera de las zeolitas conocidas. La estructura y las características de muchas zeolitas se describe en el trabajo convencional “Zeolite Molecular

Sieves", de Donald W. Breck, publicado por Robert E. Krieger Publishing Company. Habitualmente, el valor de x en la anterior fórmula empírica está en el intervalo de 1,5 a 10. El valor de y, que representa la cantidad de agua contenida en los huecos de la zeolita, puede variar ampliamente. En un material anhidro, y = 0, y en zeolitas totalmente hidratadas, y generalmente es hasta 5.

Las zeolitas útiles en esta invención pueden tener una base de aluminosilicatos naturales o sintéticos, y las formas preferidas de zeolita tienen la estructura conocida como zeolita P, zeolita X o zeolita A. Las formas particularmente preferidas de zeolita son las que se describe en los documentos EP-A-0384070, EP-A-0565364, EP-A-0697010, EP-A-0742780, WO-A-96/14270, WO-A-96/34828 y WO-A-97/06102. La zeolita P descrita en el documento EP-A-0384070 tiene la fórmula empírica indicada anteriormente, en la que M representa un metal alcalino y x tiene un valor de hasta 2,66, preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 2,66, y tiene una estructura que es particularmente útil en la presente invención.

La cantidad preferida de la sal del segundo metal usada para preparar las mezclas usadas en la invención depende de una serie de factores, tales como el segundo metal concreto seleccionado, la zeolita concreta elegida y el efecto deseado que se va a lograr (por ejemplo, el pH al que se usa la mezcla). Las mezclas útiles contienen una cantidad de sal del segundo metal suficiente para reemplazar del 3,0 % al 30 % en peso del primer metal y, más preferiblemente, del 3,0 % al 20 % en peso del primer metal.

La cantidad apropiada de la sal del segundo metal en la mezcla usada en la invención, expresada en gramos, depende de la composición de la zeolita y de la carga sobre el segundo metal, pero los expertos en la técnica pueden calcularla con facilidad. Por ejemplo, una zeolita que tenga la fórmula empírica:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

(zeolita de tipo A anhidra) contiene 16,2 g de Na por 100 g de zeolita. Un ion de aluminio es capaz de reemplazar tres iones de sodio. Por tanto, teniendo en cuenta los pesos atómicos del sodio y del aluminio, puede calcularse que una mezcla que contenga 100 g de zeolita A anhidra y 0,317 g de Al en forma de una sal adecuada, es una mezcla adecuada para su uso en la invención y contiene la suficiente sal del segundo metal (es decir, aluminio) para reemplazar el 5 % en peso del resto del primer metal (es decir, sodio).

Se ha observado que una sal del segundo metal en la que el ion del segundo metal tiene un tamaño relativamente pequeño o una carga relativamente grande es más eficaz para estabilizar una suspensión de zeolita a un pH bajo. Por consiguiente, la estabilidad observada a pH bajo es más marcada cuando la sal del segundo metal es una sal de aluminio que cuando es una sal de magnesio, y el efecto es más marcado para sales de magnesio que para sales de cinc. La estabilidad de una suspensión de zeolita y sal, y la cantidad en la que el pH de la suspensión disminuye mediante la adición de una cantidad molar específica de una sal son indicadores de la utilidad de esta combinación en el procedimiento de la invención. Por consiguiente, los segundos metales preferidos para su uso en la invención son aluminio, circonio y estaño.

El tamaño de partícula de las zeolitas usadas en esta invención se ajusta para que sea adecuado para el uso previsto. Generalmente, el tamaño medio de partícula será mayor que 0,1 μm y, habitualmente, menor que 20 μm. Más preferiblemente, las zeolitas tendrán un tamaño medio de partícula en el intervalo de 1 a 10 μm

Se conocen diversos procedimientos para evaluar el tamaño de partícula, y todos ofrecen resultados ligeramente diferentes. Algunos (por ejemplo, Sedigraph) ofrecen unos tamaños de partícula medios en peso, otros ofrecen unos tamaños de partícula medios en número, y algunos ofrecen unos tamaños de partícula medios en volumen. En la presente invención se usan unos tamaños de partícula medios en número, según se miden mediante el Malvern Mastersizer™. Este equipo también es capaz de producir una distribución de los tamaños de partícula a partir de la cual puede deducirse la proporción de partículas por encima o por debajo de cualquier tamaño de partícula.

El segundo componente de la mezcla usado en la invención es una sal de un segundo metal, tal como se especificó anteriormente en la presente. La invención incluye el uso de mezclas en las que más de una sal de un segundo metal (tal como se define) o sales de más de un segundo metal (tal como se define) están presentes. Las sales adecuadas incluyen haluros, tales como cloruros, nitratos y, preferiblemente, sulfatos.

El procedimiento de la presente invención comprende el uso de la mezcla de zeolita y sal de un segundo metal en forma de una composición acuosa a un pH en el intervalo de 4 a 10. Preferiblemente, la composición acuosa tiene un pH en el intervalo de 5 a 9, y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 8.

La composición acuosa usada en la invención puede prepararse de diversas maneras.

La zeolita, la sal de un segundo metal, agua y cualquier otro componente usado en la composición acuosa pueden mezclarse en cualquier orden. Sin embargo, preferiblemente la zeolita se añade a una solución acuosa de la sal del

segundo metal, o la zeolita y la sal del segundo metal se añade de forma simultánea al agua o a una composición acuosa.

La adición simultánea es particularmente conveniente y, por consiguiente, una segunda realización de la invención comprende un polvo que comprende una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente 2,0 % a aproximadamente 40 % del resto del primer metal, en el que M es un metal alcalino.

En general, este polvo consiste en una mezcla “seca” en el sentido de que no se añade agua cuando se prepara la mezcla. Sin embargo, la zeolita normalmente no es anhidra, y con frecuencia la sal del segundo metal contiene agua de cristalización. Por tanto, el polvo contiene en general hasta el 25 % de agua, preferiblemente del 5 % al 22 % de agua. Un polvo particularmente preferido comprende una mezcla de zeolita A o zeolita P, que contiene del 10 % al 22 % de agua en peso y sulfato de aluminio hexadecahidrato.

Cuando el procedimiento de la invención implica la preparación de una mezcla “seca” que incluye ingredientes distintos de la zeolita y la sal del metal (por ejemplo, una composición de detergente) y dicha mezcla “seca” posteriormente se mezcla con agua, la zeolita y la sal del metal pueden mezclarse por separado con los otros ingredientes de la mezcla “seca”.

La invención hace posible el uso de zeolitas en composiciones de detergentes que se usan en un medio que tiene un pH bajo. Estas composiciones de detergentes son útiles para la lavado de tejidos y de vajillas y, en estas aplicaciones, la composición acuosa es el licor de lavado. Normalmente, la composición de detergente completa se prepara antes de la adición a los licores de lavados, y otro aspecto de la invención es una composición detergente que contiene un polvo que comprende una mezcla de zeolita y sal de un segundo metal, tal como se describió anteriormente en la presente. La composición de detergente puede ser de cualquier tipo físico, por ejemplo polvo, líquido, gel y barra sólida. La zeolita puede usarse como el único coadyuvante de la detergencia en la composición de detergente, o puede usarse con otros materiales coadyuvantes. Los materiales coadyuvantes adecuados incluyen polímeros de policarboxilato, tales como poliacrilatos, copolímeros acrílico-maleico o fosfinatos acrílicos, policarboxilatos monoméricos, tales como nitrilotriacetatos y etilendiaminatetraacetatos, sales inorgánicas, tales como carbonato de sodio y otros coadyuvantes de la detergencia conocidos. Si se desea, puede añadirse un coadyuvante de fosfato convencional como co-coadyuvante.

Las composiciones de detergentes también contendrán, como ingredientes esenciales, uno o más compuestos detergentes activos, que pueden elegirse de compuestos detergentes activos jabonosos y no jabonosos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y bipolares, y sus mezclas. Los compuestos detergentes activos adecuados se describen en la bibliografía, tal como en "Surface-Active Agents and Detergents", de Schwarz, Perry y Berch. Los compuestos detergentes activos preferidos son jabones y compuestos sintéticos no jabonosos aniónicos y no iónicos.

Compuestos aniónicos adecuados incluyen sulfonatos de alquilbenceno, en particular sulfonatos de alquilbenceno lineales de sodio que tienen una longitud de la cadena de alquilo de C_8 a C_{15}, sulfatos de alquilo primario y secundario, en particular sulfatos de alquilo primario C_{12} a C_{15} de sodio, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alcano, sulfosuccinatos de dialquilo, y sulfonatos de éster de ácido graso. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, en especial los alcoholes primarios y secundarios C_{12} a C_{15} etoxilados con una media de 3 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Las composiciones de detergentes también pueden contener de modo adecuado un sistema blanqueante que, en composiciones de lavavajillas puede ser, por ejemplo, un blanqueante de cloro y, en composiciones de lavado de tejidos, un blanqueante de peroxi, tal como una persal inorgánica o un peroxiácido orgánico, que puede usarse junto con un activador para mejorar la acción blanqueante.

Otros materiales que pueden estar presentes en las composiciones de detergentes incluyen silicato de sodio, fluorescentes, agentes antirredepósito, sales inorgánicas, tales como sulfato de sodio, enzimas, agentes de control

de la espuma o potenciadores de la espuma, según sea apropiado, pigmentos y perfumes.

El procedimiento de la invención incluye el uso de dichas composiciones de detergentes para lavar tejidos o vajillas a un pH en el intervalo de 4 a 10, preferiblemente de 4 a 9. Por consiguiente, una realización de la invención comprende lavar tejidos o vajillas con una mezcla acuosa que tiene un pH en el intervalo de 4 a 10, preferiblemente de 4 a 9, con una composición detergente que tiene una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal.

Otro procedimiento según la invención es el uso de una mezcla de zeolita y sal de un segundo metal, tal como se describió anteriormente en la presente, para fabricar papel. En esta aplicación, la composición acuosa normalmente comprende una suspensión que contiene al menos pulpa de celulosa, zeolita y la sal de un segundo metal. Normalmente, la zeolita se usa, al menos parcialmente, para reemplazar a las cargas convencionales, pero la suspensión puede contener cargas convencionales así como otros materiales, tales como pigmentos, tintes, aprestos, almidones y gomas. Los pigmentos adecuados y las cargas incluyen dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín y pigmentos coloreados.

El procedimiento de la invención incluye el uso de la mezcla de zeolita y la sal del segundo metal para la fabricación de papel, en el que una composición acuosa que contiene dicha mezcla se usa a un pH en el intervalo de 4 a 10, preferiblemente de 4 a 9. Generalmente, se prepara una suspensión de la zeolita, la sal del segundo metal y pulpa de celulosa y otros componentes, según se desee, y que tenga un pH en el intervalo de 4 a 9, y la suspensión se conforma en láminas, se comprime, se seca y, si se desea, se convierte usando procedimiento convencionales para producir papel.

La composición acuosa usada en la invención puede ser una composición dental, por ejemplo en forma de una pasta de dientes, gel, crema o líquido, de la variedad opaca, translúcida o transparente. La composición dental contiene la zeolita y la sal del segundo metal, tal como se describió anteriormente en la presente, además de agua y otros componentes convencionales de las composiciones dentales. La zeolita en una composición dental con frecuencia reemplazará a materiales usados de modo convencional, tal como sílices, tiza y alúminas hidratadas, pero dichos materiales y otros aditivos convencionales, tales como fosfato de calcio, pirofosfato de calcio, hidroxiapatitos, metafosfatos insolubles, etc. también pueden estar presentes.

La composición dental puede incluir uno o más tensioactivos, preferiblemente seleccionados de tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y bipolares, y sus mezclas, siendo todos adecuados para un uso dental y/u oral. Los tensioactivos aniónicos adecuados pueden incluir jabones, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfonatos de alcarilo, isetionatos de alcanoílo, tauratos de alcanoílo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sarcosinatos de N-alcoílo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquil éter, carboxilatos de alquil éter, y sulfonatos de alfa-olefina, en especial sus sales de sodio, magnesio, amonio y mono-, di- y trietanolamina. Los grupos alquilo y acilo contienen en general de 8 a 18 átomos de carbono y pueden estar saturados. Los sulfatos de alquil éter, los fosfatos de alquil éter y los carboxilatos de alquil éter pueden contener de una a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno por molécula, y preferiblemente de 2 a 3 unidades de óxido de etileno por molécula. Los tensioactivos no iónicos que pueden ser adecuados para su uso en la composición de la invención incluyen sorbitán y ésteres de poliglicerol de ácidos grasos, así como copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno. Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen betaínas, tales como cocamidopropilbetaína y sulfobetaínas.

La composición dental también puede incorporar agentes suspensores o espesantes de polímeros conocidos y adecuados, tales como poli(ácido acrílico), copolímeros y polímeros reticulados del ácido acrílico, copolímeros del ácido acrílico con un monómero hidrófobo, copolímeros de monómeros que contienen ácido carboxílico y ésteres acrílicos, copolímeros reticulados del ácido acrílico y ésteres de acrilato, ésteres de etilenglicol o ésteres de polietilenglicol (por ejemplo, sus ésteres de ácido graso), gomas de heteropolisacáridos, tales como goma de xantano y de guar, y derivados de celulosa, tales como carboximetilcelulosa sodio.

En la composición dental pueden estar presentes uno o más componentes que se encuentran de forma

convencional en una composición oral, y éstos incluyen los siguientes: sustancias aromatizantes, tales como menta, hierbabuena; edulcorantes artificiales; perfume o sustancias que refrescan el aliento; agentes perlescentes; compuestos peroxídicos, tales como peróxido de hidrógeno o ácido peracético; opacificantes; pigmentos y colorantes; conservantes; agentes humectantes; compuestos que contienen fluoruro; agentes anticaries y antiplaca; agentes antisarro; agentes antihipersensibilidad; agentes terapéuticos, tales como citrato de cinc, triclosán (ex-Ciba Geigy); proteínas; enzimas; sales y bicarbonato de soda.

El procedimiento de la invención incluye el uso de una mezcla de zeolita, sal de un segundo metal, tal como se definió anteriormente en la presente, y agua para preparar composiciones dentales tal como se ha analizado. Estas composiciones dentales pueden prepararse mediante procedimientos convencionales para preparar dichas composiciones. Las pastas y las cremas pueden prepararse mediante técnicas convencionales, por ejemplo usando sistemas de mezclado de alto cizallamiento al vacío.

A la vista de las propiedades terapéuticas conocidas de los compuestos de cinc, el cinc es un segundo metal útil para su uso en el procedimiento de la invención, aplicado a las composiciones dentales.

El procedimiento de la invención también es útil para fabricar pinturas de base acuosa. Otra realización de la invención comprende una pintura de base acuosa, que comprende una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en la que M es un metal alcalino.

Además, el procedimiento de la invención es útil en procesos de absorción, y una realización de la invención comprende un procedimiento para adsorber materiales a partir de una mezcla acuosa, en el que un agente de adsorción comprende una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en el que M es un metal alcalino.

El procedimiento según la invención puede ser un proceso catalítico. Por tanto, otra realización de la invención es un procedimiento catalizado por una mezcla acuosa de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en el que M es un metal alcalino.

La cantidad de zeolita presente en las composiciones acuosas usadas en la invención depende de la aplicación concreta implicada y puede variar ampliamente. La cantidad de coadyuvante presente en una composición de detergente (polvo seco) normalmente es del 20 % al 80 % en peso y puede consistir en su totalidad en zeolita o pueden estar presentes coadyuvantes. Por consiguiente, la cantidad de zeolita presente puede ser de aproximadamente 5 % a aproximadamente 80 % en peso, generalmente hasta 40 % en peso. Generalmente, se añaden detergentes que contienen zeolita a los licores de lavado a una concentración en el intervalo de 1 a 5 g/l.

Un papel contiene generalmente del 2 % al 40 % en peso de carga en la lámina final, y ésta puede en su totalidad zeolita en un papel preparado usando el procedimiento de esta invención. Generalmente, el papel final contendrá del 0,5 % al 20 % en peso de zeolita. La cantidad de zeolita presente en la suspensión acuosa de pulpa y zeolita depende del tipo de papel que se está preparando, pero los procedimientos que se usan se diferencian de los procedimientos convencionales sólo en la sustitución de otras cargas convencionales por zeolita.

En general, las composiciones dentales para su uso en la invención son composiciones acuosas y con frecuencia contendrán de aproximadamente 2 % a aproximadamente 20 % en peso de zeolita.

La zeolita usada en la invención puede prepararse mediante un procedimiento convencional. Por ejemplo, puede prepararse una zeolita de tipo A mezclando aluminato de sodio y silicato de sodio a una temperatura dentro del intervalo de la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición para formar un gel, envejeciendo el gel con agitación a una temperatura habitualmente en el intervalo de 70 ºC a 95 ºC, separando el aluminosilicato de sodio cristalino formado de esta manera, lavando, en general a un pH en el intervalo de 10 a 12,5, y secando. La zeolita de tipo P puede prepararse mediante un procedimiento similar pero la formación de la zeolita de tipo P se induce mediante la adición de semillas de tipo P a la mezcla de aluminato de sodio y silicato de sodio.

La estabilización de una zeolita en un entorno acuoso a un pH menor que 10 se demuestra mezclando una o más sales del segundo metal (tal como se definió anteriormente en la presente) y una zeolita en forma de una suspensión a diversas concentraciones. Se observa que el pH de la suspensión resultante disminuye a medida que aumenta la concentración de la sal. De forma sorprendente, la adición de sulfato de aluminio (una sal débilmente ácida) tiene un efecto significativamente más marcado sobre el pH de la suspensión que la adición de un ácido fuerte, tal como ácido sulfúrico, a la misma concentración molar.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Se determinó el efecto de diversas sales sobre el pH de una suspensión de las sales y una zeolita mezclando diferentes cantidades de sales con porciones de 5 g de la zeolita Doucil® A24 (zeolita de tipo P disponible en INEOS Silicas Ltd.) y suspendiendo la mezcla en 45 ml de agua, seguido de la medición del pH de la suspensión. Los resultados, en los que las concentraciones de sales se expresan como moles de sal por gramo de zeolita, se indican en la tabla 1, a continuación.

TABLA 1

Sal	Concentración (moles x 10^{-4})	pH de la suspensión
$MgSO_4$	0	11,3
	1,67	9,8
	4,17	9,2
	8,33	8,9
	16,7	8,7
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0	11,3
	8,7	9,2
	13,9	8,6
	27,8	7,6
	34,8	7,2
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	0	11,3
	1,42	7,6
	2,85	6,4
	5,7	4,6
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	0	11,3
	0,32	9,1
	0,79	7,8
	1,6	6,5

	3,2	5,4
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0	11,3
	1,8	8,8
	3,6	8,0
	7,2	7,4
$Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0	11,3
	1,7	7,8
	3,4	6,4
	5,7	5,4

Por contraste con el efecto sobre el pH de las disoluciones de sales que se muestran en la tabla 1 anterior, una suspensión de 5 g de Doucil® A24 en 50 ml de agua se diluyó progresivamente con porciones de agua hasta obtener una solución que contenía 1950 ml de agua, y se descubrió que el pH final era de 10,6.

La suspensión que contenía 3,2 x 10^{-4} moles de $Al_2(SO_4)_3$ se mantuvo durante 3 semanas. Después de tres semanas de conservación, la suspensión se filtró, se lavó y se secó. El producto seco se sometió a un análisis de rayos X y no pudieron detectarse daños estructurales significativos en la zeolita.

Ejemplo 2

Se prepararon suspensiones que contenían sulfato de aluminio a las mismas concentraciones que las que aparecen en la anterior tabla 1, excepto que la sal primero se disolvió en agua y la zeolita se añadió a la solución de sales. El pH de las suspensiones resultantes se midió y se descubrió que era idéntico a los listados en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 1 usando sulfato de aluminio, excepto que se usó zeolita 4A en lugar de Doucil® A24. Los valores de pH de las suspensiones resultantes se indican en la tabla 2, a continuación.

TABLA 2

Concentración de $Al_2(SO_4)_3$ (moles x 10^{-4})	**pH de la suspensión**
0	11,2
0,32	9,1
0,79	7,8
1,6	6,5
3,2	5,4

Ejemplo 4

Una composición de detergente adecuada para su uso en el procedimiento de la invención es la siguiente:

	% en peso
Sulfonato de alquilbenceno lineal de sodio	24,0
Tensioactivo no iónico	2,0
Estearato de sodio	1,0
Zeolita (Doucil® A24)	35,0
Sulfato de aluminio	5,0
Carbonato de sodio	15,0
Sulfato de sodio	5,0
Agua e ingredientes minoritarios	18,0

La zeolita y el sulfato de aluminio se mezclaron antes de la adición de los otros ingredientes.

Esta composición se añadió al agua como una suspensión al 5 % en peso y se descubrió que la suspensión tenía un pH de 9,0. Por comparación, una composición similar, sin el sulfato de aluminio, tenía un pH de 11,1. Este cambio en el pH representa un cambio en la concentración de iones hidrógeno de dos órdenes de magnitud.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar una composición acuosa con un pH en el intervalo de 4 a 10, que comprende formar una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal,

y usar dicha mezcla en la composición acuosa, que se caracteriza porque M es un metal alcalino.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque el aluminosilicato es zeolita P, zeolita X o zeolita A.

3.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque el segundo metal es aluminio o estaño.

4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque el aluminosilicato es una zeolita que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 1 μm a 20 μm.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la composición acuosa tiene un pH en el intervalo de 4 a 9.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la mezcla de aluminosilicato y sal del segundo metal se usa en forma de una composición de detergente.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque la composición acuosa se usa en la producción de papel

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque la composición acuosa es una composición dental.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque la composición acuosa es una pintura.

10.- Un polvo que comprende una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en el que M es un metal alcalino.

11.- Un polvo según la reivindicación 10, que se caracteriza porque está presente hasta el 25 % en peso de agua.

12.- El uso, para la fabricación de papel a partir de una suspensión acuosa de pulpa de celulosa a un pH en el intervalo de 4 a 10, de una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en el que M es un metal alcalino.

13.- El uso según la reivindicación 12, en el que la suspensión acuosa de la pulpa de celulosa está a un pH en el intervalo de 4 a 9.

14.- El uso, en la fabricación de una composición dental, de un polvo según la reivindicación 10 o la reivindicación 11.

15.- El uso según la reivindicación 14, en el que la composición dental es una pasta de dientes.

16.- Una composición dental que comprende una composición acuosa a un pH en el intervalo de 4 a 10, que contiene una mezcla de:

(a) un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y

(b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en la que M es un metal alcalino.

17.- Una composición dental según la reivindicación 16 en forma de una pasta de dientes.

18.- Un procedimiento para fabricar una composición dental, que comprende formar una mezcla de un aluminosilicato cristalino representado por la fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

en la que M representa un resto de un primer metal, teniendo dicho primer metal una valencia de n, x indica la proporción entre moléculas de SiO_2 y moléculas de Al_2O_3, e y indica la proporción entre moléculas de agua y moléculas de Al_2O_3, y (b) una sal de un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo III, elementos metálicos del grupo IV, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel, cobre, cinc, circonio y plata, estando dicha sal de un segundo metal presente en una cantidad que es suficiente para reemplazar de aproximadamente el 2,0 % a aproximadamente el 40 % en peso del resto del primer metal, en el que M es un metal alcalino,

y usar dicha mezcla en una composición dental acuosa a un pH en el intervalo de 4 a 10.

19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que la composición dental es una pasta de dientes.

20.- Un procedimiento según la reivindicación 18 o la reivindicación 19, en el que la mezcla es un polvo.

21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, en el que está presente hasta el 25 % en peso de agua en el polvo.