

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 622**

51 Int. Cl.:

C01B 39/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2002 E 02290007 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 1223147**

54 Título: **Procedimiento de preparación de zeolitas A para utilización en formulaciones base de resinas de poliuretano de dos componentes**

30 Prioridad:

11.01.2001 FR 0100325

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.09.2014

73 Titular/es:

**CECA S.A. (100.0%)
89, BOULEVARD NATIONAL
92250 LA GARENNE COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**NICOLAS, SERGE y
SCHMITT, PAUL-GUILLAUME**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 493 622 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

Procedimiento de preparación de zeolitas A para utilización en formulaciones base de resinas de poliuretano de dos componentes

Campo técnico

- 5 La presente invención se relaciona con un procedimiento de preparación de zeolitas de tipo A cuyos sitios de cationes intercambiables están ocupados por iones sodio, potasio, calcio y/o magnesio e hidronio, particularmente eficaces en formulaciones a base de resinas de poliuretano (PU) en lo que concierne a la limitación de las inclusiones gaseosas y a la influencia sobre la duración de la vida útil.

Técnica anterior

- 10 Los poliuretanos (PU) no celulares de dos componentes son resinas ampliamente utilizadas, especialmente en la industria de las lacas, los adhesivos, las películas y los revestimientos. Para estas aplicaciones, el aspecto de superficie es una característica muy importante. Estos poliuretanos son preparados por adición de compuestos di- o polihidroxilados a di- o poliisocianatos. Ahora bien, paralelamente a la formación de los enlaces uretano, los isocianatos reaccionan con el agua presente en el medio de reacción, para dar lugar a isocianatos hidrolizados, que
15 ya no están disponibles para la polimerización de los PU y dan lugar a su vez a dióxido de carbono, el cual, durante su desprendimiento, creará burbujas en el PU y modificará así en gran medida y de manera nefasta el estado de superficie del PU final.

- Al contener los compuestos hidroxilados disponibles industrialmente, según su origen y su calidad, hasta un 5% en peso de agua, es necesario impedir las reacciones de los isocianatos con el agua adsorbiendo el agua contenida en
20 los compuestos hidroxilados con ayuda de un agente de desecación apropiado.

- FR 1.321.178 o US 3.326.844 describen la utilización de zeolitas 4A (zeolita de tipo A en la que esencialmente todos los sitios catiónicos intercambiables están ocupados por Na^+), 5A (una parte de los sitios catiónicos está ocupada por Ca^{2+} , estando el resto de los sitios al menos mayoritariamente ocupados por Na^+) y 13X (NaX) para secar resinas de PU; estas zeolitas presentan la ventaja de adsorber el agua, pero el inconveniente de adsorber también
25 nitrógeno (el cual puede desorberse en el curso del tiempo), provocando así inclusiones gaseosas y burbujas en la resina de PU.

- FR 2.049.873 o DE 1.928.219 describen un procedimiento de preparación de masas de PU no celulares que contienen como agente de secado una zeolita 3A en la que de un 5 a un 40% de los sitios catiónicos están ocupados por iones sodio y de un 95 a un 60% por iones potasio. Ahora bien, se ha constatado que la zeolita 3A no constituía realmente una carga inerte con respecto al sistema polimerizable y que, tras un almacenamiento prolongado del compuesto hidroxilado con la zeolita 3A, ocurre que la duración de vida útil del sistema compuesto hidroxilado/compuesto isocianato se encuentra considerablemente reducida, hasta el punto de ser demasiado corta para una aplicación correcta del PU. US 6.051.647 describe un procedimiento para preparar una zeolita de tipo A cuyos sitios catiónicos intercambiables están ocupados por cationes K^+ , Na^+ y H^+ a partir de una zeolita 3A (es decir,
30 cuyos sitios catiónicos intercambiables están ocupados ya sea por iones potasio, ya sea por iones sodio), que es tratada con una solución ácida, de tal forma que el pH de esta zeolita sea de entre 9,6 y 11. Tal zeolita permite aumentar la duración de vida útil de formulaciones de PU con respecto a la de formulaciones de PU que contienen una zeolita 3A. EP 346.604 muestra que una zeolita 3A, tratada con una solución ácida, de tal forma que el pH de esta zeolita sea de entre 7,5 y 9,5, permite también aumentar la duración de vida útil de resinas de PU, pero US
40 6.051.647 y EP 346.604 no dicen nada sobre la aptitud para adsorber el nitrógeno por estas zeolitas.

- EP 239.706 o US 4.857.584 describen como agente de secado de los PU una zeolita de tipo A cuyos sitios catiónicos están ocupados por Ca^{2+} , K^+ y Na^+ o Mg^{2+} , K^+ y Na^+ , que representa una mejora con respecto a las zeolitas 4A, 3A y 13X, ya que permite no sólo evitar el desprendimiento de CO_2 , sino también el desprendimiento de nitrógeno, y donde la duración de vida útil de los PU así adicionados, aun mejorando sensiblemente con respecto a las soluciones técnicas anteriores, es aún insuficiente para las necesidades de los formuladores de resinas de PU.
45

Exposición de la invención

El procedimiento según la invención permite preparar zeolitas de tipo A de razón atómica Si/Al comprendida entre 0,95 y 1,1, cuyo conjunto de sitios catiónicos está ocupado por cationes sodio, calcio y/o magnesio, potasio e hidronio, que comprenden, expresados en equivalentes:

- 50 * de un 10 a un 69%, preferentemente de un 20 a un 55%, de iones sodio,
* de un 28 a un 55%, preferentemente de un 28 a un 40%, de iones potasio,
* de un 2 a un 45%, preferentemente de un 10 a un 45% y ventajosamente de un 15 a un 45%, de iones calcio

y/o magnesio,

* y de un 1 a un 20%, preferentemente de un 2 a un 10% y ventajosamente de un 3 a un 6%, de iones hidronio,

5 siendo la suma de los cationes sodio, potasio, calcio y/o magnesio e hidronio (expresados en equivalentes) igual al 100%, que presentan la ventaja de tener una capacidad de adsorción de agua $\geq 23\%$, que no adsorben, y por lo tanto no pueden desorber, el nitrógeno y que, incorporadas a resinas de PU, permiten netamente aumentar la duración de vida útil de las formulaciones de PU a las cuales se incorporan más que los agentes de desecación zeolíticos tales como los definidos en EP 239.706, mientras que son poco sensibles a la edad del compuesto hidroxilado.

El procedimiento objeto de la presente invención consiste en

10 1/ poner en contacto las soluciones o suspensiones acuosas siguientes:

a-i una suspensión acuosa de zeolita 3A (a-1), 4A (a-2) o 5A (a-3),

b-j una solución acuosa de sal(es) de calcio (b-1) o de sal(es) de potasio (b-3), o soluciones de sal(es) de calcio y de potasio (b-2),

c una solución de ácido

15 según uno u otro de los métodos siguientes:

o bien simultáneamente a-i, b-j y c,

o bien a-i y b-j y luego c,

o bien a-i y c y luego b-j,

o bien b-j y c y luego a-i,

20 siendo en todos los casos i y j idénticos (lo que será indicado a continuación como a-i y b-i);

2/ filtrar y lavar después el sólido obtenido;

3/ secar y activar luego, preferentemente bajo barrido de gas no degradante, el sólido resultante de 2/.

Las proporciones de los diferentes cationes presentes en la estructura de las zeolitas son medidas convencionalmente por fluorescencia X, siendo la precisión de las mediciones del orden del 1%.

25 Por zeolita 4A, se entiende en el presente documento una zeolita de tipo A en la que esencialmente todos los sitios catiónicos intercambiables están ocupados por Na^+ .

Por zeolita 3A, se entiende en el presente documento una zeolita de tipo A en la que de un 28 a un 60% (expresado en equivalentes) de los sitios catiónicos intercambiables están ocupados por iones potasio, estando el resto de los sitios ocupados por Na^+ .

30 Por zeolita 5A, se entiende en el presente documento una zeolita de tipo A en la que al menos un 40% de los sitios catiónicos (expresado en equivalentes) están ocupados por Ca^{2+} , estando el resto de los sitios ocupados por Na^+ .

35 En el sentido de la invención, se entiende por soluciones (b-2) no sólo las soluciones que contienen sales de calcio y sales de potasio, sino también la asociación de una solución de sal(es) de calcio (b-1) y de una solución de sal(es) de potasio (b-3) con las que se ponen en contacto los reactivos (a-2) y (c): ya sea el contacto con (b-1) y luego con (b-3), o el contacto con (b-3) y luego con (b-1); dicho de otro modo, en el marco del procedimiento según la invención, (b-2) debe entenderse también como (b-1) y luego (b-3) y (b-3) y luego (b-1).

En el sentido de la invención, se entiende por solución de ácido (c) soluciones acuosas de ácido(s) débil(es) y/o fuerte(s), preferentemente a base de ácido(s) fuerte(s), tal(es) como ácido sulfúrico, clorhídrico y/o nítrico, de normalidad comprendida, en general, entre 0,1 N y 36 N, y preferentemente comprendida entre 0,5 y 10 N.

40 Cuando se ponen en contacto las soluciones y la suspensión simultáneamente [(a-i) y (b-i) y (c)], la mezcla es, en general, efectuada durante un tiempo inferior a 1 hora a una temperatura, en general, comprendida entre 15 y 80°C.

45 En caso de mezclar en un primer tiempo la suspensión de zeolita (a-i) y la solución ácida (c), se efectúa la mezcla, en general, durante varios minutos, preferentemente bajo agitación, antes de la introducción de la solución acuosa salina (b-i), agitando entonces la mezcla de reacción durante un tiempo, en general, inferior a 1 hora a una temperatura, en general, comprendida entre 15 y 80°C.

En caso de mezclar en un primer tiempo la solución de sal(es) (b-i) y la solución ácida (c), se efectúa la mezcla, en general, durante varios minutos, preferentemente bajo agitación, antes de la introducción de la suspensión de zeolita

(a-i), agitando entonces la mezcla de reacción durante un tiempo, en general, inferior a 1 hora a una temperatura, en general, comprendida entre 15 y 80°C.

En los tres casos descritos anteriormente, se obtiene un sólido en suspensión que se filtra y se lava después con agua.

5 En caso de mezclar en un primer tiempo la suspensión de zeolita (a-i) y la solución de sal(es) (b-i), se efectúa la mezcla, en general, durante un tiempo, en general, inferior a 1 hora, preferentemente bajo agitación, y a una temperatura, en general, comprendida entre 15 y 80°C; se obtiene entonces una suspensión de un sólido, que se filtra y se lava con agua antes de introducirlo en la solución ácida (c), y después se filtra y se lava el producto con una mezcla de la solución ácida y del agua de lavado.

10 Las concentraciones y composiciones de las soluciones de sales y de ácido serán ajustadas de tal forma que la zeolita final responda a la fórmula indicada anteriormente sin ninguna dificultad particular.

Los inventores constataron, a partir de las síntesis que efectuaron, que al menos un 50% de los iones hidronio de la solución de ácido (c) se intercambian con los otros cationes presentes en la zeolita de partida.

15 Una vez filtrado y lavado, el sólido obtenido sufre un tratamiento térmico que comprende, primeramente, una etapa de secado, en general a entre 60 y 110°C, durante un tiempo que va, en general, de aproximadamente media hora a aproximadamente 2 h, seguida de una etapa de activación a una temperatura, en general, comprendida entre 300 y 600°C, preferentemente entre 350 y 500°C, particularmente importante para la calidad final de la zeolita resultante del procedimiento. Los inventores constataron que, de manera sorprendente, el pH de las zeolitas así preparadas aumenta cuando aumenta la temperatura de activación, pero también que un aumento de la temperatura aumenta la degradación de la cristalinidad de la zeolita. Preferentemente, la etapa de activación es realizada bajo barrido gaseoso con un gas no degradante (aire, N₂...), lo que permite evacuar rápidamente el agua presente en la zeolita y evitar su degradación hidrotérmica, mientras que se limitan los efectos negativos debidos a una temperatura de activación demasiado elevada que se han señalado anteriormente.

25 Se optimiza la cantidad de ácido de tal forma que una activación comprendida entre 300 y 600°C, preferentemente entre 350 y 500°C, bajo barrido gaseoso, permite obtener un producto final de buena calidad para la aplicación de secado de los poliuretanos (capacidad de adsorción de agua ≥ 23% (correspondiente a la razón del aumento de la masa de 1 g de zeolita activada tras saturación en agua como resultado de una permanencia de 24 h en un recinto cerrado a 23 ± 2°C, cuya humedad relativa es igual al 50%, con respecto a la masa de zeolita activada de referencia (aquí, 1 g) *100) y pH comprendido entre 9,5 y 10,5, medido según la norma NF EN ISO 787-9:1995). Se constata que, cuanto más ácido (solución c) se añade con respecto a la zeolita de partida contenida en la suspensión (a-i), más débil es el pH de la zeolita final y más reducida se encuentra también la cristalinidad de la zeolita final.

Ejemplo 1

Síntesis de una zeolita Na-K-Ca-H a partir de polvo 4A en una sola etapa [(a-2)+(b-2)+c]

35 La suspensión (a-2) de zeolita 4A está constituida por 28 g de polvo 4A anhidro (el 100% de los sitios catiónicos intercambiables están ocupados por iones sodio) y por 56 ml de agua urbana. La solución (b-2) de sales está compuesta por 82,6 g de KCl, por 30,5 g de CaCl₂ y por 326,5 ml de agua urbana. La solución (c) de ácido está compuesta por 16 ml de HCl 1N.

40 Se introducen la suspensión (a-2), 56,4 g de solución (b-2) y la solución (c) simultáneamente en un vaso de precipitados y se ponen en contacto bajo agitación durante 1 h, se filtran después y se lavan con 420 ml de agua urbana. A continuación, se seca la torta así obtenida a 80°C durante 1 h y se activa después en condiciones no degradantes (barrido gaseoso de aire a aproximadamente 450°C). El producto así obtenido tiene las propiedades siguientes:

Cationes de la zeolita preparada en el ejemplo 1 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na ⁺ : 35 / K ⁺ : 29 / Ca ²⁺ : 32 / H ⁺ : 4	24,0	10,0

45 A título comparativo, se pone en contacto la suspensión (a-2) anterior con 56,4 g de solución (b-2) y se deja la mezcla en agitación durante 1 h antes de filtrar, lavar y secar la torta obtenida, que presenta, una vez activada, las propiedades siguientes:

Cationes de la zeolita A preparada según EP 239.706 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na ⁺ : 36 / K ⁺ : 33 / Ca ²⁺ : 33 / H ⁺ : 0	25,3	10,7

Ejemplos 2 y 3

Síntesis a partir de polvo 4A con introducción de la solución ácida en la suspensión de zeolita antes de la introducción de la solución de CaCl₂ [(a-2)+c) y luego (b-2)]

- 5 La suspensión ((a-2)+c) de zeolita 4A está compuesta por 28 g de polvo 4A anhidro, 46 g de agua urbana y, respectivamente, 26 ml de H₂SO₄ 1 N (ejemplo 2) y 13 ml de H₂SO₄ 1 N (ejemplo 3). Se mezcla esta solución durante 15 min. Se introducen luego 56,4 g de la solución (b-2) de sales del ejemplo 1 y se mezcla durante 1 h. La recuperación de las tortas es idéntica a la descrita en el ejemplo 1. Después de la activación, se obtienen zeolitas A cuyas características son reunidas en la tabla siguiente:

Cationes de la zeolita A preparada en el ejemplo 2 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na ⁺ : 33 / K ⁺ : 28 / Ca ²⁺ : 30 / H ⁺ : 9	22,2	10,0

Cationes de la zeolita preparada en el ejemplo 3 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na ⁺ : 36 / K ⁺ : 29 / Ca ²⁺ : 32 / H ⁺ : 3	24,0	10,2

10 Ejemplo 4

Síntesis a partir de polvo 4A e introducción del ácido en la solución de sal CaCl₂ antes de la introducción en la suspensión de zeolita [(b-2)+c) y luego (a-2)]

- 15 La suspensión (a-2) de zeolita 4A está compuesta por 28 g de polvo 4A anhidro y 46 g de agua urbana. La solución ((b-2)+c) está compuesta por 56,4 g de la solución (b-2) del ejemplo 1 y por 20 ml de H₂SO₄ 1 N (c). Se agitan la suspensión (a-2) y la solución ((b-2)+c) por separado durante varios minutos antes de mezclarlas y agitarlas conjuntamente durante 1 hora. La recuperación de la torta es idéntica a la descrita en el ejemplo 1. Después de la activación, se obtiene una zeolita A cuyas características son reunidas en la tabla siguiente:

Cationes de la zeolita preparada en el ejemplo 4 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na ⁺ : 35 / K ⁺ : 29 / Ca ²⁺ : 32 / H ⁺ : 4	24,1	10,0

Ejemplo 5

Síntesis a partir de polvo 4A con introducción del ácido durante el lavado [(a-2)+(b-2) y luego c]

- 20 La suspensión (a-2) de zeolita 4A está compuesta por 28 g de polvo 4A anhidro y por 72 ml de agua urbana. Se mezclan la suspensión (a-2) y 56,4 g de la solución (b-2) del ejemplo 1 durante 1 hora. Se filtra después la torta y se lava con una solución (c) consistente en 420 ml de agua urbana y 20 ml de HCl 1 N. Se seca a continuación la torta y se activa como se describe en el ejemplo 1. El polvo así obtenido tiene las propiedades siguientes:

Cationes de la zeolita preparada en el ejemplo 5 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na ⁺ : 35 / K ⁺ : 29 / Ca ²⁺ : 31 / H ⁺ : 5	23,6	9,9

Ejemplo 6**Síntesis a partir de polvo 3A e introducción del ácido en la solución de sal CaCl_2 antes de la introducción en la suspensión de zeolita [(b-1)+c] y luego (a-1)]**

5 La suspensión (a-1) de zeolita 3A está compuesta por 28 g de polvo de zeolita 3A (en la que un 43% de los sitios catiónicos intercambiables están ocupados por iones potasio y un 57% por iones sodio) y por 82 g de agua urbana. La solución ((b-1)+c) de sales está compuesta por 2,72 g de CaCl_2 , 48 ml de agua urbana y 16 ml de HCl 1 N.

Se ponen en contacto la suspensión (a-1) y la solución ((b-1)+c) durante 15 min. bajo agitación. Se filtra luego la torta producida, se lava con 420 ml de agua urbana, se seca y se activa a 450°C . El polvo así obtenido tiene las propiedades siguientes:

Cationes de la zeolita preparada en el ejemplo 6 (% de los sitios intercambiables)	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
Na^+ : 36 / K^+ : 32 / Ca^{2+} : 28 / H^+ : 4	24,2	10,0

10 **Ejemplo 7****Influencia de la activación**

El polvo secado resultante del ejemplo 6 es sometido a diferentes tratamientos térmicos, que se reagrupan en la tabla siguiente:

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Ventilación del horno	pH	Capacidad de adsorción de agua (%)
400	No	9,95	22,6
450	No	10	21,5
550	No	10,15	21,4
400	Sí	9,95	24,5
450	Sí	10	24,1
550	Sí	10,15	22,8

15 Las proporciones de los diferentes cationes presentes en la estructura de las zeolitas son idénticas (no hay influencia de la temperatura de activación y de la ventilación eventual del horno).

Ejemplo 8**Síntesis a partir de polvo 3A con introducción de ácido en la solución de sal MgCl_2 antes de la introducción en la suspensión de zeolita [(b-1)+c] y luego (a-1)]**

20 Se vuelven a utilizar las condiciones operativas descritas en el ejemplo 6, a excepción de la solución de CaCl_2 , que es reemplazada por una solución acuosa de MgCl_2 preparada a partir de 48 ml de agua y 2,72 g de MgCl_2 ; se introducen a continuación, respectivamente, 0, 16 y 20 ml de solución de HCl 1 N. Los productos obtenidos tienen las propiedades siguientes:

Cantidad de ácido introducida (ml de HCl 1N)//cationes de la zeolita	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
0	27,6	11,0
Na^+ : 41% // K^+ : 34% // Mg^{2+} : 25% / H^+ : 0%		

Cantidad de ácido introducida (ml de HCl 1N)//cationes de la zeolita	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
16 Na ⁺ : 34% // K ⁺ : 33% // Mg ²⁺ : 25% / H ⁺ : 8%	24,9	10,3
20 Na ⁺ : 33% // K ⁺ : 32% // Mg ²⁺ : 25% / H ⁺ : 10%	24,1	10,1

Ejemplo 9

Influencia de la concentración de ácido

Se sintetizan diferentes polvos según el modo operativo descrito en el ejemplo 6, pero con cantidades de ácido HCl 1 N introducidas, respectivamente, de 12, 16, 20 y 26 ml. Se reúnen los resultados en la tabla siguiente:

Cantidad de ácido introducida (ml de HCl 1N)//cationes de la zeolita	Capacidad de adsorción de agua (%)	pH
12 Na ⁺ : 37% // K ⁺ : 33% // Mg ²⁺ : 28% / H ⁺ : 2%	24,6	10,15
16 Na ⁺ : 36% // K ⁺ : 32% // Mg ²⁺ : 28% / H ⁺ : 4%	24,2	10,0
20 Na ⁺ : 35% // K ⁺ : 32% // Mg ²⁺ : 28% / H ⁺ : 5%	23,7	9,9
26 Na ⁺ : 34% // K ⁺ : 31% // Mg ²⁺ : 27% / H ⁺ : 8%	21,4	9,85

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de zeolitas de tipo A de razón atómica Si/Al comprendida entre 0,95 y 1,1, cuyo conjunto de los sitios catiónicos está ocupado por cationes sodio, calcio y/o magnesio, potasio e hidronio, que comprenden, expresados en equivalentes:
- 5 * de un 10 a un 69%, preferentemente de un 20 a un 55%, de iones sodio,
 * de un 28 a un 55%, preferentemente de un 28 a un 40%, de iones potasio,
 * de un 2 a un 45%, preferentemente de un 10 a un 45% y ventajosamente de un 15 a un 45%, de iones calcio y/o magnesio,
 * y de un 1 a un 20%, preferentemente de un 2 a un 10% y ventajosamente de un 3 a un 6%, de iones hidronio,
- 10 siendo la suma de los cationes sodio, potasio, calcio y/o magnesio e hidronio (expresados en equivalentes) igual al 100%, **caracterizado por** que consiste en
- 1/ poner en contacto las soluciones o suspensiones acuosas siguientes:
- a-i una suspensión acuosa de zeolita 3A (a-1), 4A (a-2) o 5A (a-3),
 b-j una solución acuosa de sal(es) de calcio (b-1) o de sal(es) de potasio (b-3), o soluciones de sal(es) de calcio y de potasio (b-2),
 c una solución de ácido
- 15 según uno u otro de los métodos siguientes:
- o bien simultáneamente a-i, b-j y c,
 o bien a-i y b-j y luego c,
 o bien a-i y c y luego b-j,
 o bien b-j y c y luego a-i,
- 20 siendo en todos los casos i y j idénticos;
 2/ filtrar y lavar después el sólido obtenido;
 3/ secar y activar luego, preferentemente bajo barrido de gas no degradante, el sólido resultante de 2/.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual se ponen en contacto las soluciones y la suspensión (1/) simultáneamente [(a-i) y (b-i) y (c)] y se agita la mezcla, preferentemente durante un tiempo inferior o igual a 1 hora a una temperatura comprendida entre 15 y 80°C, y se filtra luego el sólido obtenido y se lava después con agua (2/) antes de sufrir el tratamiento térmico 3/.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual se mezclan (1/) primeramente la suspensión de zeolita (a-i) y la solución ácida (c), preferentemente bajo agitación durante varios minutos, antes de la introducción de la solución acuosa salina (b-i), agitando entonces la mezcla de reacción, preferentemente durante un tiempo inferior o igual a 1 hora a una temperatura, en general, comprendida entre 15 y 80°C, se filtra luego el sólido obtenido y se lava después con agua (2/) antes de sufrir el tratamiento térmico 3/.
- 35 4. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual se mezclan (1/) primeramente la solución de sal(es) (b-i) y la solución ácida (c), preferentemente bajo agitación durante varios minutos, antes de la introducción de la suspensión de zeolita (b-i), agitando entonces la mezcla de reacción, preferentemente durante un tiempo inferior o igual a 1 hora a una temperatura comprendida entre 15 y 80°C, se filtra luego el sólido obtenido y se lava después con agua (2/) antes de sufrir el tratamiento térmico 3/.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual se mezclan (1/) primeramente la suspensión de zeolita (a-i) y la solución de sal(es) (b-i), preferentemente bajo agitación durante un tiempo inferior o igual a 1 hora a una temperatura comprendida entre 15 y 80°C; luego se filtra el sólido en suspensión obtenido y se lava con agua antes de introducirlo en la solución ácida (c) y se filtra después el sólido obtenido y se lava (2/) con una mezcla de la solución ácida y del agua de lavado.
- 45 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, según el cual el tratamiento térmico de la etapa 3/ comprende primeramente una etapa de secado, preferentemente a entre 60 y 110°C durante un tiempo que va preferentemente de aproximadamente media hora a aproximadamente 2 h, seguida de una etapa de activación a una temperatura preferentemente comprendida entre 300 y 600°C, y ventajosamente entre 350 y 500°C.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, según el cual la activación es llevada a cabo bajo barrido gaseoso con un gas no degradante (aire, N₂...).