

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 856**

51 Int. Cl.:

C01F 7/00 (2006.01)
C01F 7/56 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)
A61K 8/26 (2006.01)
A61K 8/28 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11810736 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2702008**

54 Título: **Composiciones que contienen cationes de polihidroxioxoaluminio y fabricación de las mismas**

30 Prioridad:

26.04.2011 US 201161479081 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2016

73 Titular/es:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY (100.0%)
300 Park Avenue
New York, NY 10022, US

72 Inventor/es:

VAUGHN, JOHN;
PAPPAS, IRAKLIS y
PAN, LONG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 569 856 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 que contienen cationes de polihidroxioaluminio y fabricación de las mismas

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica prioridad con respecto a la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 61/479.081, presentada el 26 de abril de 2011.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que contienen cationes de polihidroxioaluminio y a la fabricación de las mismas. Estos materiales de aluminio pueden usarse para sales antitranspirantes, tratamiento de agua, tratamiento de aguas residuales, mordientes para colorantes, astringentes del gusto y pilarización de arcillas.

10 Antecedentes de la invención

Se sabe que las sales de aluminio, tales como clorohidrex de aluminio (también denominadas sales poliméricas de clorohidrex de aluminio y abreviadas en el presente documento como "ACH") y sales de aluminio-zirconio-glicina (abreviadas en el presente documento como "ZAG", "complejos de ZAG" o "AZG"), contienen una variedad de especies poliméricas y oligoméricas con pesos moleculares (PM) de 100 Da - 500.000 Da.

15 En un intento por aumentar la calidad y la cantidad de especies de aluminio y/o zirconio más pequeñas, varios esfuerzos se han centrado en: (1) cómo seleccionar los componentes de ACH y ZAG que afectan al rendimiento de estos materiales; y (2) cómo manipular estos componentes para obtener y/o mantener la presencia de tipos más pequeños de estos componentes. Estos intentos han incluido el desarrollo de técnicas analíticas para identificar los componentes. Cromatografía de exclusión molecular ("SEC") o cromatografía de permeación en gel ("GPC") son
20 métodos usados frecuentemente para obtener información sobre la distribución de polímeros en disoluciones de sal de aluminio. Con columnas cromatográficas apropiadas, generalmente pueden detectarse cinco grupos distintos de especies de polímero en complejos de ACH y ZAG comerciales que aparecen en un cromatograma como picos 1, 2, 3, 4 y un pico conocido como "5,6", denominado a continuación en el presente documento pico 5. El pico 1 contiene especies de Zr más grandes (mayores de 60 angstroms). Los picos 2 y 3 contienen especies de aluminio más grandes. El pico 4 contiene especies de aluminio más pequeñas (oligómeros de aluminio, o agrupaciones de aluminio pequeñas) y se ha correlacionado con una eficacia antitranspirante potenciada para sales tanto de Al como de Al/Zr. El pico 5 contiene las especies de aluminio más pequeñas y más ácidas. Se encuentran diversos enfoques analíticos para caracterizar los picos de ACH y diversos tipos de agentes activos de ZAG en "Antiperspirant Actives--
25 Enhanced Efficacy Aluminium-Zirconium-Glycine (AZG) Salts" del Dr. Allan H. Rosenberg (Cosmetics and Toiletries Worldwide, Fondots, D. C. ed., Hertfordshire, RU: Aston Publishing Group, 1993, páginas 252, 254-256).

Los intentos de activar sales antitranspirantes para producir materiales que tienen una eficacia mejorada han incluido el desarrollo de procedimientos para obtener una composición que tiene grandes cantidades de pico 4.

Se sabe que las disoluciones de aluminio parcialmente neutralizado contienen una variedad de especies de Al hidrolíticas. La identidad y la distribución de estas diversas formas depende de la razón de hidrólisis (es decir la razón molar OH:Al), el precursor de Al y la elección de la condición de reacción. En el campo de la tecnología antitranspirante (AT), la cromatografía SEC es el método tradicional usado para esclarecer la distribución de estas especies de Al. La SEC convencional separa físicamente especies de Al en dominios que se miden posteriormente usando un detector de concentración. Se reconoce generalmente que pueden diferenciarse al menos cinco dominios de especies de Al mediante cromatografía de exclusión molecular. Estos dominios se denominan comúnmente pico
35 1, pico 2, pico 3, pico 4 y pico 5, en donde un número de pico creciente indica un tamaño relativo más pequeño de la especie que eluye. Se ha relacionado al pico 4 y al pico 5 con dominios de Al altamente eficaces para antitranspirantes. Se sabe que Al monomérico y oligómeros de bajo peso molecular eluyen en el pico 5. Los cationes de polihidroxioaluminio oligoméricos eluyen en el pico 4.

Se conoce bien en la técnica que existe una variedad de este tipo de especies de Al hidrolíticas y que es posible distinguir moléculas de hidróxido de aluminio acuosas grandes usando métodos espectroscópicos tales como RMN de ²⁷Al que esclarece el entorno estructural que rodea a los átomos de Al que se plasman de diversas formas (Casey WH, "Large Aqueous Aluminium Hydroxide Molecules", Chem. Rev. 2006, 106 (1), páginas 1 a 16).

Hay dos regiones en un espectro de RMN de ²⁷Al que representan núcleos de Al que están coordinados de manera octaédrica (0 ppm - 60 ppm) y coordinados de manera tetraédrica (60 ppm - 90 ppm). La región octaédrica se ejemplifica mediante la especie de Al hexahidratada, es decir Al monomérico, que tiene una resonancia clara a 0 ppm. La región tetraédrica se ejemplifica por una resonancia clara a 62,5 ppm a partir del catión Al₁₃ de polihidroxioaluminio. Al₁₃ se compone de 12 átomos de Al coordinados de manera octaédrica rodeados por un
50

átomo de Al central que está coordinado de manera tetraédrica. El catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} es esencialmente un dímero del catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} y contiene 2 átomos de Al coordinados de manera tetraédrica que tienen resonancia a 70 ppm.

5 Se sabe que la espectroscopía de RMN de ^{27}Al puede no esclarecer completamente la composición química de una disolución de sal de Al parcialmente neutralizada, puesto que puede haber una variedad de especies de Al que no dan lugar a picos de resonancia clara e inequívoca. Estas especies pueden considerarse invisibles mediante RMN de manera eficaz. A menos que la espectroscopía de RMN de ^{27}Al se lleve a cabo cuantitativamente, la concentración relativa de estas especies invisibles mediante RMN no puede determinarse y debe deducirse a partir de la cromatografía SEC.

10 El estado de la técnica da a conocer varios métodos para sintetizar y purificar el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} (por ejemplo Fu G, *et al*, "Aging Processes of Alumina Sol-Gels; Characterization of New Aluminium Polycations by ^{27}Al NMR Spectroscopy" Chem. Mater. 1991, 3(4), páginas 602 a 610).

15 Se sabe que el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} puede convertirse para obtener el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} calentando una disolución del catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} (Roswell J *et al*, "Speciation and Thermal Transformation in Alumina Sols; Structures of the Polyhydroxyoxoaluminium Cluster $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$ and its δ -Keggin Moieté", J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, páginas 3777 a 3778; Chen Z *et al*, "Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminium solutions", Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects, 292 (2007) páginas 110 a 118; y Allouche L *et al*, "Conversion of Al_{13} Keggin ϵ into Al_{30} : a reaction controlled by aluminium monomers", Inorganic Chemistry Communications, 6 (2003) páginas 1167-1170).

25 El calentamiento de una disolución de Al_{13} es la única ruta de síntesis para lograr Al_{30} que se ha descrito en la bibliografía. Al igual que en las referencias identificadas anteriormente, el documento WO-A-2006/103092 y Shafran KL *et al*, "The static anion exchange method for generation of high purity aluminium polyoxocations and monodisperse aluminium hydroxide nano-particles", J. Mater. Chem., 2005, 15, páginas 3415 a 3423, dan a conocer el uso de un procedimiento de intercambio iónico para sintetizar Al_{13} para lograr más del 90% de pureza, y dan a conocer el calentamiento de la disolución de Al_{13} así formada para formar Al_{30} .

30 Se ha mostrado que la neutralización parcial de sales de Al produce cantidades traza del catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al . Existe la necesidad en la técnica de una ruta de síntesis de alto rendimiento para el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al . Las pequeñas cantidades obtenidas, la falta de pureza y la falta de un método de preparación han impedido que la ciencia aísle este polycatión con una pureza y cantidad suficientes de modo que pueda determinarse su estructura.

35 Sería deseable desarrollar un método para preparar una composición que contiene un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al en una cantidad suficiente de modo que este catión pueda analizarse para determinar la estructura química y las propiedades físicas. Un método de este tipo podría preparar una composición que tiene el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al presente con una abundancia relativa que es mayor que la de cualquier otra especie de aluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al .

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un espectrograma de RMN de ^{27}Al del material 1 de los ejemplos antes del calentamiento.

40 La figura 2 es un espectrograma de RMN de ^{27}Al del material 1 de los ejemplos tras el calentamiento.

La figura 3 es un espectrograma de RMN de ^{27}Al del material 2 de los ejemplos antes del calentamiento.

La figura 4 es un espectrograma de RMN de ^{27}Al del material 2 de los ejemplos tras el calentamiento.

Breve resumen de la invención

45 Se ha descubierto que el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} puede convertirse en una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al . Esta especie también eluirá en el pico 4 en un cromatograma de SEC. El catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} puede obtenerse del trabajo anterior de los inventores en el documento WO-A-2012/060817, que se presentó el 2 de noviembre de 2011.

El material previo puede envejecerse durante un tiempo suficiente a una temperatura suficiente para convertir el Al_{30} . En una realización, el material puede envejecerse a aproximadamente 100°C durante un periodo de tiempo

suficiente, tal como aproximadamente 10 días o más, o aproximadamente 30 días o más. En otra realización, el material puede envejecerse mediante calentamiento supercrítico en un recipiente de reacción isocórico o bajo reacción hidrotérmica con un tiempo y una temperatura suficientes, tal como a 100°C durante 5 días. En otra realización, el material puede envejecerse en condiciones ambientales (tales como de 15°C a 60°C) durante un periodo de tiempo de varios meses, tal como al menos 6 meses, a más de un año.

La presente invención proporciona por consiguiente una composición que comprende un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al que está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es mayor que la de cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al .

En algunas realizaciones, la sal de aluminio tiene una razón de OH con respecto a Al de como máximo 2,6:1, y en otras realizaciones de 2:1 a 2,6:1, opcionalmente una razón de OH con respecto a Al de 2:1 a 2,5:1, o de 2,3:1 a 2,5:1.

La composición puede comprender además opcionalmente un tampón, opcionalmente en la que la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1. En otras realizaciones, la razón molar es de 0,1:1 a 3:1. El tampón puede ser al menos un tampón elegido de un aminoácido, betaína y quat. Opcionalmente, el tampón es un aminoácido y la razón molar de aminoácido con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1. En algunas realizaciones, el aminoácido es glicina.

En algunas realizaciones, la composición tiene un área de pico 4 de SEC de al menos el 95% del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC. En algunas realizaciones, la composición tiene un área de pico 3 de SEC de menos del 5% del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC, y lo más preferiblemente no tiene área de pico 3 de SEC en el cromatograma de SEC.

En algunas realizaciones, la composición tiene un área de pico 5 de SEC de menos del 5% del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC, y lo más preferiblemente no tiene área de pico 5 de SEC en el cromatograma de SEC.

En algunas realizaciones, la composición tiene un área de pico 4 de SEC del 95 al 100%, no tiene área de pico 3 de SEC, y un área de pico 5 de SEC de desde el 0 hasta el 5% del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC.

La composición puede comprender además zirconio, y opcionalmente la razón molar de aluminio con respecto a zirconio es de 5:1 a 10:1.

Un método de preparación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al que comprende:

calentar una disolución acuosa que contiene i) una primera sal de aluminio que contiene un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , ii) una sal inorgánica y iii) un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1, en el que el calentamiento es uno de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica durante un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo durante aproximadamente 10 días o más, de manera opcional aproximadamente 30 días o más.

La presente invención también proporciona un método de preparación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al que comprende almacenar una disolución acuosa que contiene i) un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , ii) una sal inorgánica y iii) un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es al menos 0,1:1 a una temperatura de 15°C a 60°C durante un periodo de tiempo hasta que el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es mayor que la de cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al .

En algunas realizaciones, el tampón es glicina. En algunas realizaciones, la sal inorgánica es al menos una sal de cloruro elegida de cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, cloruro estannoso y cloruro de itrio. En algunas realizaciones, la base inorgánica incluye al menos un miembro elegido de hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido estannoso, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido estannoso, óxido de itrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato estannoso y carbonato de

itrio. Normalmente, la base inorgánica es hidróxido de calcio. En algunas realizaciones, la disolución de sal de aluminio tiene una razón molar de OH con respecto a Al de 2,0:1 a 2,5:1 o de 2,1:1 a 2,5:1.

En algunas realizaciones, la primera sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio elegido de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, diclorohidrato de aluminio y monoclórohidrato de aluminio. Opcionalmente, la composición comprende además zirconio. El compuesto de zirconio puede ser $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ u oxo-zirconio hexamérico-octaaminoácido.

La presente invención proporciona además el uso de una etapa de calentamiento para convertir cationes de polihidroxioxoaluminio Al_{30} en la especie detectable mediante RMN de ^{27}Al dentro de una disolución acuosa de sal de aluminio en una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al , siendo la etapa de calentamiento una de:

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica durante un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo durante aproximadamente 10 días o más, de manera opcional aproximadamente 30 días o más.

En algunas realizaciones, la etapa de calentamiento convierte toda la especie de catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} presente en la disolución acuosa de sal de aluminio en la especie de catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} . En algunas realizaciones, el tampón es glicina.

En algunas realizaciones, la razón molar OH:Al se ha logrado añadiendo a la disolución acuosa de sal de aluminio una base inorgánica que incluye al menos un miembro elegido de hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido estannoso, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido estannoso, óxido de itrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato estannoso y carbonato de itrio. Normalmente, la base inorgánica es hidróxido de calcio. Opcionalmente, la razón molar de OH con respecto a Al es de 2,0:1 a 2,5:1 o de 2,1:1 a 2,5:1.

En algunas realizaciones, la sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio elegido de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio acidificado, diclorohidrato de aluminio y monoclórohidrato de aluminio.

Descripción detallada de la invención

En esta memoria descriptiva, el uso de datos de RMN de ^{27}Al no es cuantitativo sino que considera sólo la especie de Al visible mediante RMN y en particular resonancias a 0 ppm, 62,5 ppm, 70 ppm y 76 ppm. Se detectan núcleos coordinados de manera octaédrica por medio de RMN de ^{27}Al . La resonancia del monómero de Al a 0 ppm está coordinada de manera octaédrica. Las bandas octaédricas en Al_{13} y Al_{30} son anchas y solapantes, de modo que no son útiles cuando se identifican especies de Al. La anchura de las bandas octaédricas en Al_{13} y Al_{30} se debe a variación estructural y ambiental. Debido a que los núcleos de Al en Al monomérico existen estructuralmente en una forma, la señal es estrecha, y se identifica fácilmente. Los núcleos coordinados de manera tetraédrica en Al_{13} y Al_{30} también presentan una variación mínima, lo que conduce a señales de RMN estrechas, identificables. Los datos de RMN de ^{27}Al no indican la cantidad de Al no detectado plasmada en especies invisibles mediante RMN.

Cuando se calculan las cantidades relativas de Al plasmadas en composiciones que contienen especies visibles mediante RMN de ^{27}Al que tienen estructuras conocidas, tales como cationes de polihidroxioxoaluminio Al_{13} y Al_{30} , se integra el pico de resonancia tetraédrico del aluminio y se multiplica por un factor de escala para explicar otros Al coordinados de manera octaédrica presentes en la estructura. En el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} , no hay ningún pico de resonancia tetraédrico en la estructura. En el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , hay dos picos de resonancia tetraédricos en la estructura. Para la conversión, se multiplica la resonancia del catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} por 13, mientras que se multiplica la resonancia del catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} por 15. Cuando se identifica la estructura del material de 76 ppm, puede determinarse un factor de escala.

A continuación, se caracterizarán las cantidades de cada especie de catión de polihidroxioxoaluminio en una composición mediante la abundancia relativa de picos de resonancia de aluminio tetraédricos en un espectrograma de RMN de ^{27}Al . Esto significa que el área del pico de resonancia de aluminio tetraédrico para un catión de polihidroxioxoaluminio se compara con el área de los picos de resonancia de aluminio tetraédricos para otros cationes de polihidroxioxoaluminio. El espectrograma de RMN de ^{27}Al debe recogerse a una fuerza de campo suficiente de modo que puedan integrarse todas las señales relevantes. Se describe un procedimiento para realizar una RMN de ^{27}Al en los ejemplos a continuación. En el estado actual de la técnica, la frecuencia de resonancia es de al menos 104,2 Mhz para proporcionar una fuerza de campo suficiente.

La presente invención se refiere a un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al

que está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es mayor que la de cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al . Esto significa que hay más átomos de aluminio tetraédricos con resonancia a 76 ppm que en cualquier otra posición en la región tetraédrica del espectrograma de RMN de ^{27}Al .

- 5 En determinadas realizaciones, la especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es de al menos el 50, el 55, el 60, el 65, el 70, el 75, el 80, el 85, el 90, el 95, el 96, el 97, el 98, el 99, el 99,5, el 99,9, el 99,99 o el 99,999% de todas las especies de cationes de polihidroxioxoaluminio detectables mediante RMN de ^{27}Al .

- 10 La especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al puede prepararse calentando una disolución acuosa que contiene i) un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , ii) una sal inorgánica y iii) un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1, en el que el calentamiento es uno de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica durante un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al ;

- 15 b) a 100°C a reflujo durante aproximadamente 10 días o más, opcionalmente al menos 30 días o más.

- Alternativamente, la especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al puede prepararse almacenando una disolución acuosa que contiene i) un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , ii) una sal inorgánica y iii) un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1 a una temperatura de 15°C a 60°C durante un periodo de tiempo hasta que el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es mayor que la de cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al . A estas temperaturas ambientales, el tiempo necesario será de varios meses, tal como de al menos 6 meses, a más de un año.

- 25 La reacción en el reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica se realiza a de 100°C a 250°C. A medida que aumenta la temperatura, el tiempo necesario para convertir catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} en el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al disminuye. A continuación se facilitan algunos ejemplos de temperatura y tiempo:

i) a 100°C durante aproximadamente 5 días,

ii) a 120°C durante aproximadamente 12 horas, o

- 30 iii) a 150°C durante aproximadamente 20 minutos.

- La sal inorgánica y el tampón ayudan a estabilizar la especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al . En determinadas realizaciones, la sal inorgánica es al menos una sal de cloruro elegida de cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, cloruro de magnesio, cloruro estannoso y cloruro de itrio. En una realización, la sal es cloruro de calcio. En determinadas realizaciones, el tampón es glicina. En determinadas realizaciones, la sal inorgánica es cloruro de calcio y el tampón es glicina.

La descripción a continuación describe métodos de obtención de una composición que contiene catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} .

- Las composiciones que contienen Al_{30} pueden prepararse de una variedad de modos que implican un procedimiento por etapas para neutralizar cloruro de aluminio en disolución (opcionalmente tamponada) usando sales básicas inorgánicas. El procedimiento incluye generalmente la etapa de calentar una disolución acuosa que contiene un compuesto de cloruro de aluminio (opcionalmente con un agente de tamponamiento) a una temperatura de 50°C a 100°C, opcionalmente de 50°C a 95°C, durante un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas. El calentamiento puede ser con agitación, tal como agitación vigorosa, o a reflujo. En una realización de este tipo, se calienta una disolución acuosa que contiene un compuesto de cloruro de aluminio y un agente de tamponamiento a una temperatura de 75°C a 95°C a reflujo durante un periodo de tiempo de 2 horas a 4 horas. En una realización, la temperatura es de 95°C con agitación vigorosa durante un periodo de tiempo de 2,5 horas.

- Para ajustar el pH de la disolución de sal de aluminio, se añade una disolución acuosa de una base inorgánica a la disolución calentada para de ese modo obtener una disolución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una razón molar de hidróxido con respecto a aluminio de 1:1 a 4:1, y un pH de 2 a 5. En una realización de este tipo, la razón molar de hidróxido con respecto a aluminio es de 2:1 a 3:1. En otra realización de este tipo, la razón molar de hidróxido con respecto a aluminio es de 2,1:1 a 2,6:1.

En una realización, la base inorgánica puede ser al menos una base elegida de hidróxidos de metal, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido estannoso, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido estannoso, óxido de itrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato estannoso y carbonato de itrio.

Opcionalmente, puede incluirse un tampón. Los tampones que pueden usarse pueden elegirse de aminoácidos, tales como glicina, betaína, tal como betaína monohidratada, y quats. La razón molar de tampón con respecto a aluminio en determinadas realizaciones puede ser de al menos 0,1:1, o de 0,1:1 a 3:1. En otra realización, la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de 0,1:1 a 2:1.

En una realización, la base inorgánica es hidróxido de calcio. En una realización de este tipo, la adición de hidróxido de calcio proporciona una disolución acuosa que tiene una razón molar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$:glicina de al menos 0,1:1.

Cuando está ausente un tampón, empieza a formarse especie de pico 3 significativa en el cromatograma de SEC cuando la concentración de Al total está por encima de 0,2 M. Cuando está presente un tampón, la concentración de Al total puede alcanzar hasta 2,5 M al tiempo que se mantiene un pico 4 predominante en el cromatograma de SEC.

En una realización, se tampona una disolución acuosa de sal de cloruro de aluminio con glicina y se mantiene a de 50°C a 95°C con agitación vigorosa durante un periodo de tiempo de 1 a 6 horas. A la disolución calentada, se le añade gota a gota una disolución acuosa de una base inorgánica a lo largo de un periodo de tiempo de 1 a 3 horas al tiempo que se mantiene la disolución de aluminio-glicina a de 50°C a 95°C con agitación vigorosa. En una realización de este tipo, la disolución tiene una razón molar de glicina con respecto a aluminio de 1,5. En otra realización de este tipo, la disolución tiene una razón molar de glicina con respecto a aluminio de 0,5.

En algunas realizaciones, también puede añadirse una sal de zirconio a la disolución de sal de aluminio de pH ajustado. En otra realización de este tipo, la razón molar de Al:Zr es de 5:1 a 10:1. La sal de zirconio puede ser sales de Zr sencillas: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ u oxo-zirconio hexamérico-octaaminoácido. En una realización de este tipo, la razón molar de Al:Zr es de 8. En otra realización de este tipo, la razón molar de Al:Zr es de 7. En otra realización de este tipo, la razón molar de Al:Zr es de 9.

Para los métodos anteriores, la sal de cloruro de aluminio y la base inorgánica pueden obtenerse de una variedad de fuentes. En una realización, la sal de cloruro de aluminio incluye tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio acidificado, diclorohidrato de aluminio y monoclorohidrato de aluminio. En una realización de este tipo, la sal de cloruro de aluminio es clorohexahidrato de aluminio.

La presente invención proporciona composiciones de aluminio y/o composiciones de aluminio-zirconio que tienen altos niveles de especies de Al y Zr de bajo peso molecular. Los altos niveles de especies de Al y Zr de bajo peso molecular se reflejan en una señal de SEC que tiene un pico 4 intenso y picos 1, 2, 3 y 5 bajos. La polimerización de las especies de aluminio en disoluciones acuosas y el procedimiento de gelificación correspondiente se siguen mediante la monitorización del perfil de peso molecular de los polioxohaluros a lo largo del tiempo mediante SEC. El tiempo de retención relativo ("Kd") para cada uno de estos picos varía dependiendo de las condiciones experimentales, aunque los picos siguen estando en relación unos con otros. Los datos de SEC para los ejemplos se obtienen usando un cromatógrafo de SEC que usa los siguientes parámetros: controlador y bomba analítica Waters®600, inyector Rheodyne® 7725I, columna Protein-Pak® 125 (Waters), detector de índice de refracción Waters 2414. Fase móvil de ácido nítrico 5,56 mM, velocidad de flujo de 0,50 ml/min, volumen de inyección de 2,0 microlitros. Se analizaron los datos usando el software Waters® Empower (Waters Corporation, Milford, Mass.). La concentración de las especies de aluminio en la disolución acuosa no afecta al tiempo de retención en la máquina.

Los niveles de las especies correspondientes a estos picos se estiman basándose en las siguientes razones (o porcentajes):

$$f_{Pi} = \frac{Pi}{\sum Pj} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5; \quad j = 2, 3, 4, 5$$

en la que f_{Pi} es la fracción del pico i, y Pi o Pj son la intensidad de los picos Pi o Pj , respectivamente. La cantidad de especies de Al de bajo peso molecular se correlacionará con la fracción, f_{P4} , o porcentaje, $f_{P4} \times 100$, de pico 4 de SEC. En resumen, una especie de aluminio preferida tendría un contenido muy bajo de f_{P1} , f_{P2} , f_{P3} y/o f_{P5} , y un alto contenido de f_{P4} .

En determinadas realizaciones, la razón de pico 4 con respecto a pico 3 es de al menos 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o cualquier número hasta el infinito. Preferiblemente, el pico 3 es tan bajo que es indetectable.

En una realización, una sal de aluminio y/o sal de aluminio-zirconio, en disolución acuosa, presentan un perfil de SEC en el que la razón de intensidad de pico 4 con respecto a pico 3 de SEC es incluso de hasta infinito, debido a que el pico 3 es indetectable. En algunas realizaciones, el porcentaje de pico 4 de SEC del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC es de: al menos el 90%; al menos el 95%, o del 95 al 100%. En otra

5

En otra realización, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en disolución acuosa, presenta un perfil de SEC que presenta un bajo porcentaje de pico 3 de SEC. En tales realizaciones, la composición tiene el porcentaje de área de pico 3 de SEC del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC de: menos del 5%; menos del 2%; menos del 1%; menos del 0,9%; menos del 0,8%; menos del 0,7%; menos del 0,6%; de menos del 0,5%; menos del 0,4%; menos del 0,3%; menos del 0,2%; o menos del 0,1%. En otra realización de este tipo, la composición no tiene área de pico 3 de SEC.

10

En otra realización, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en disolución acuosa, presenta un perfil de SEC que presenta bajos porcentajes de pico 5 de SEC. En tales realizaciones, el porcentaje de área de pico 5 de SEC del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC es de: menos del 5%; o menos del 1%. En otra

15

En otras realizaciones, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en disolución acuosa, presentan un perfil de SEC que presenta un bajo porcentaje de pico 1 de SEC y un bajo porcentaje de pico 2 de SEC. En tales realizaciones, el porcentaje de área de pico 1 de SEC del área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma de SEC es de menos del 5%; menos del 2%; o menos del 1%, o la sal no tiene área de pico 1 de SEC. En otras

20

Las composiciones de esta invención pueden usarse para formular muchos materiales diferentes que contienen aluminio. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, sales antitranspirantes, tratamiento de agua, tratamiento de aguas residuales y pilarización de arcillas.

25

La presente invención se ejemplifica mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Se proporcionan dos materiales preparados según el documento WO-A-2013/060817. Los materiales son sistemas acuosos que contienen el tampón glicina y el subproducto cloruro de calcio del procedimiento de fabricación.

30

En la tabla 1 a continuación se enumeran los valores de integración sin procesar para picos de espectroscopía de RMN de ^{27}Al para estos materiales, y la tabla 2 muestra la abundancia relativa. Se analizan los materiales tomando una disolución 1 M y diluyendo en una razón 1:4 usando D_2O . La concentración de Al final para todas las muestras es de 0,25 M. Se analizan las muestras a una frecuencia de resonancia de ^{27}Al de 104,2 MHz a 90°C. Se incluye un inserto coaxial que contiene NaAlO_2 para proporcionar un pico de resonancia de referencia a 80 ppm. El instrumento recoge 1500 transitorios, con una anchura de pulso de 6,4 μs y un tiempo de retardo de 2 segundos. En las tablas a continuación se muestran los datos para los picos relevantes. En las figuras 1 a 4 pueden observarse los espectrogramas completos.

35

Se mantiene a reflujo el material 1 durante 30 días a 100°C. Se somete el material 2 a 100°C durante 5 días en un recipiente de reacción isocórico. Para fines comparativos, la siguiente discusión se refiere sólo a las integraciones relativas en lugar de a datos sin procesar.

40

Para el material 1, se convierte la señal de Al_{30} (que engloba el 96,10% del Al tetraédrico visible total) en una señal a 76 ppm (97,76% de Al Td). Además, se reduce la cantidad de Al_{13} desde el 3,90% hasta el 2,24%.

Para el material 2, se convierte la señal de Al_{30} a 70 ppm (que engloba el 98,44% del Al tetraédrico visible total) en una señal a 76 ppm (99,37% de Al Td). Además, se reduce la cantidad de Al_{13} desde el 1,56% hasta el 0,63%.

45

TABLA 1

Material	76 ppm	70 ppm	63 ppm	Al T _d visible total
Material 1 no tratado	Ninguno detectado	906,11	36,75	942,86
Material 1 tratado	1054,37	Ninguno detectado	24,15	1078,52

Material	76 ppm	70 ppm	63 ppm	Al T _d visible total
Material 2 no tratado	Ninguno detectado	1585,97	25,09	1611,06
Material 2 tratado	1453,69	Ninguno detectado	9,20	1462,89

TABLA 2

Material	Abundancia relativa, %		
	76 ppm	70 ppm	63 ppm
Material 1 no tratado	0	96,10	3,90
Material 1 tratado	97,76	0	2,24
Material 2 no tratado	0	98,44	1,56
Material 2 tratado	99,37	0	0,63

Tal como se usan a lo largo de todo el documento, los intervalos se usan como abreviatura para describir todos y cada uno de los valores que están dentro del intervalo. Cualquier valor dentro del intervalo puede seleccionarse como extremo terminal del intervalo. En el caso de un conflicto en una definición en la presente divulgación y la de una referencia citada, prevalece la presente divulgación.

5

A menos que se especifique otra cosa, debe entenderse que todos los porcentajes y cantidades expresados en el presente documento y en otra parte en la memoria descriptiva se refieren a porcentajes en peso. Las cantidades facilitadas se basan en el peso activo del material.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al que está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es mayor que la de cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al .
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, en la que la especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es de al menos el 50, el 55, el 60, el 65, el 70, el 75, el 80, el 85, el 90, el 95, el 96, el 97, el 98, el 99, el 99,5, el 99,9, el 99,99 o el 99,999% de todas las especies de cationes de polihidroxioxoaluminio detectables mediante RMN de ^{27}Al .
- 10 3. Composición según cualquier reivindicación anterior, que comprende además un tampón, en la que la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1, u opcionalmente de 0,1:1 a 3:1;

opcionalmente en la que el tampón es al menos un tampón elegido de un aminoácido, betaína y quat;

opcionalmente además en la que el tampón es un aminoácido y la razón molar de aminoácido con respecto a aluminio es de al menos 0,1, opcionalmente el aminoácido es glicina.
- 15 4. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición comprende además zirconio; opcionalmente en la que la razón molar de aluminio con respecto a zirconio es de 5:1 a 10:1.
5. Método de preparación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al que comprende:

calentar una disolución acuosa que contiene i) una primera sal de aluminio que contiene un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , ii) una sal inorgánica y iii) un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1, en el que el calentamiento es uno de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica durante un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al ; o

25 b) a 100°C a reflujo durante aproximadamente 10 días o más, de manera opcional aproximadamente 30 días o más.
6. Método de preparación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al que comprende almacenar una disolución acuosa que contiene i) un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , ii) una sal inorgánica y iii) un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1 a una temperatura de 15°C a 60°C durante un periodo de

30 tiempo hasta que el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al está presente con una abundancia relativa en un espectrograma de RMN de ^{27}Al que es mayor que la de cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN de ^{27}Al .
7. Método según la reivindicación 6, en el que el almacenamiento es durante al menos 6 meses, opcionalmente al menos un año.
- 35 8. Método según la reivindicación 5 ó 6, en el que la sal inorgánica es al menos una sal de cloruro elegida de cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, cloruro de magnesio, cloruro estannoso y cloruro de itrio.
9. Método según la reivindicación 5 ó 6, en el que el tampón es glicina;

o en el que la sal inorgánica es cloruro de calcio y el tampón es glicina.
10. Método según la reivindicación 5, en el que el calentamiento en el reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica es uno de

40 i) a 100°C durante aproximadamente 5 días,

ii) a 120°C durante aproximadamente 12 horas, o

iii) a 150°C durante aproximadamente 20 minutos.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en el que la composición comprende además zirconio;

opcionalmente en el que el compuesto de zirconio son sales de Zr sencillas, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ u oxo-zirconio hexamérico-octaaminoácido.

5 12. Uso de una etapa de calentamiento para convertir cationes de polihidroxioxoaluminio Al_{30} en la especie detectable mediante RMN de ^{27}Al dentro de una disolución acuosa de sal de aluminio en una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al , siendo la etapa de calentamiento una de:

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica durante un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm mediante RMN de ^{27}Al ; o

10 b) a 100°C a reflujo durante aproximadamente 10 días o más, de manera opcional aproximadamente 30 días o más.

13. Uso según la reivindicación 12, en el que la disolución acuosa de sal de aluminio i) tiene una razón molar de aluminio con respecto a cloruro de 0,3:1 a 3:1; ii) contiene una sal inorgánica y iii) contiene un tampón, en el que el tampón es al menos uno de un aminoácido, betaína y quat, y la razón molar de tampón con respecto a aluminio es de al menos 0,1:1; una razón molar OH:Al de como máximo 2,6:1, u opcionalmente, de 2:1 a 2,6:1;

15 opcionalmente en el que el tampón es glicina.

14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que la razón molar OH:Al se ha logrado añadiendo a la disolución acuosa de sal de aluminio una base inorgánica que incluye al menos un miembro elegido de hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido estannoso, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido estannoso, óxido de itrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato estannoso y carbonato de itrio;

20 y carbonato de itrio;

opcionalmente en el que la base inorgánica es hidróxido de calcio.

15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la razón molar de OH con respecto a Al es de 2:1 a 2,5:1, u opcionalmente de 2,3:1 a 2,5:1.

25 16. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio elegido de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, diclorohidrato de aluminio y monoclorohidrato de aluminio.

FIGURA 1

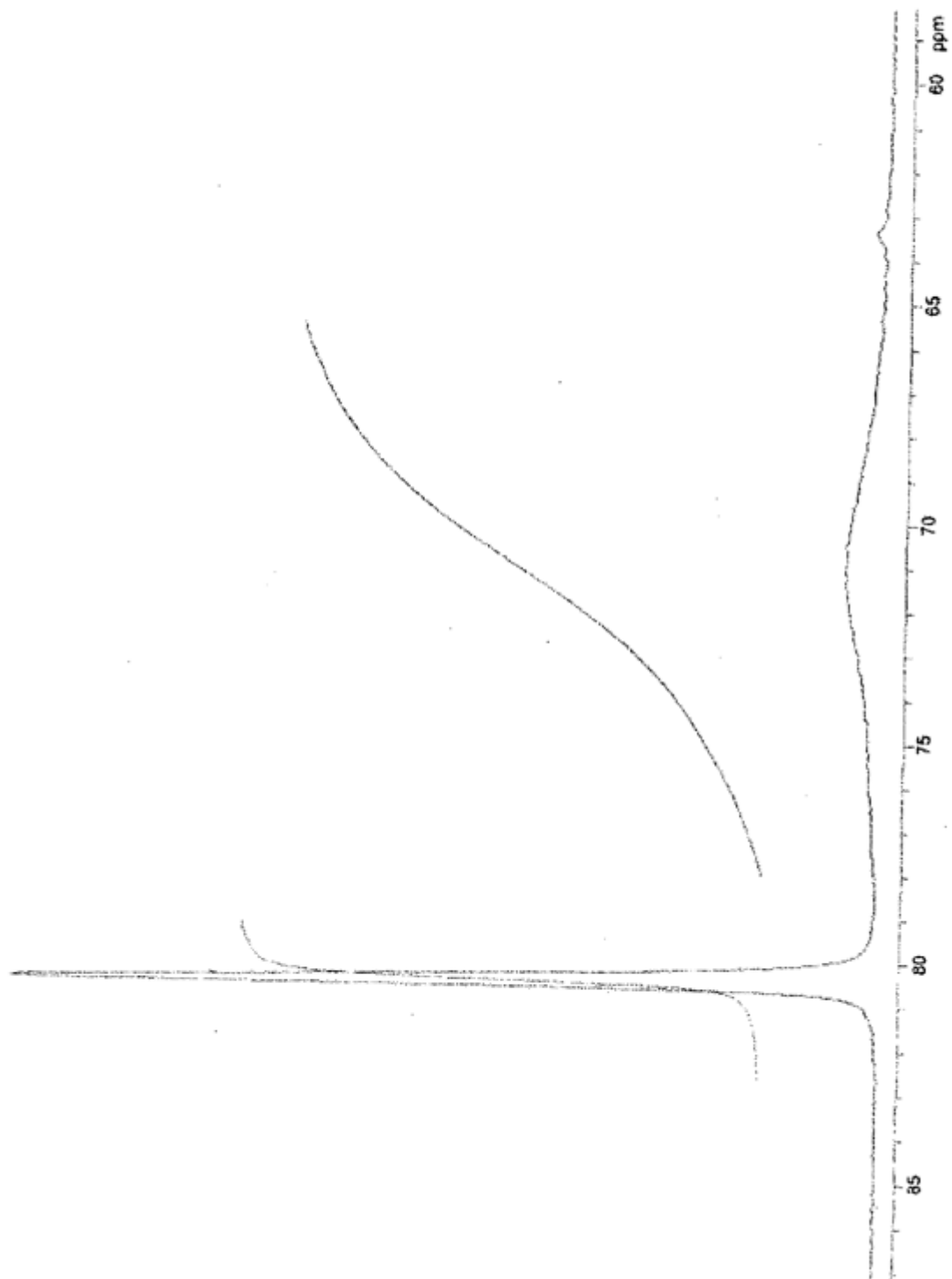


FIGURA 2

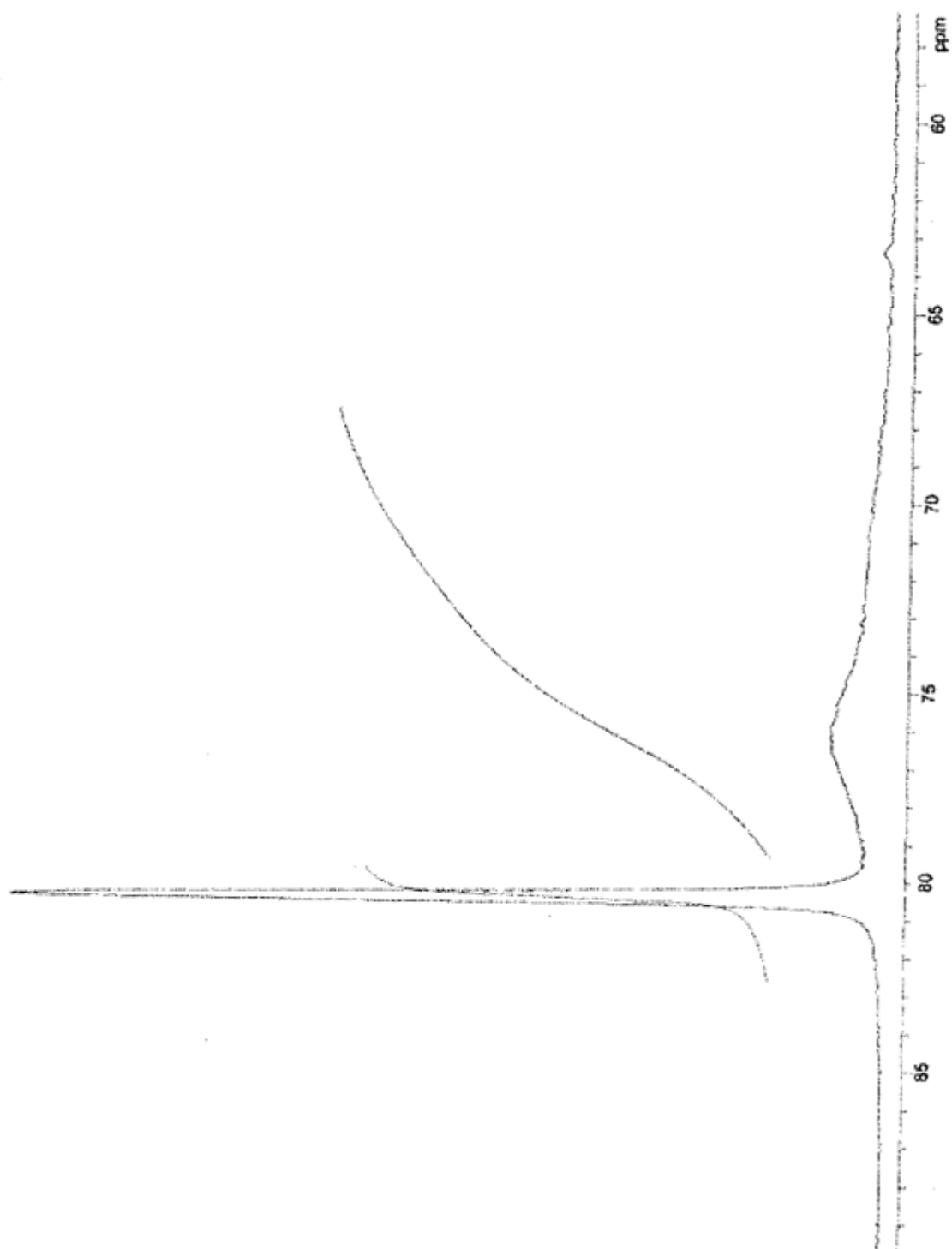


FIGURA 3

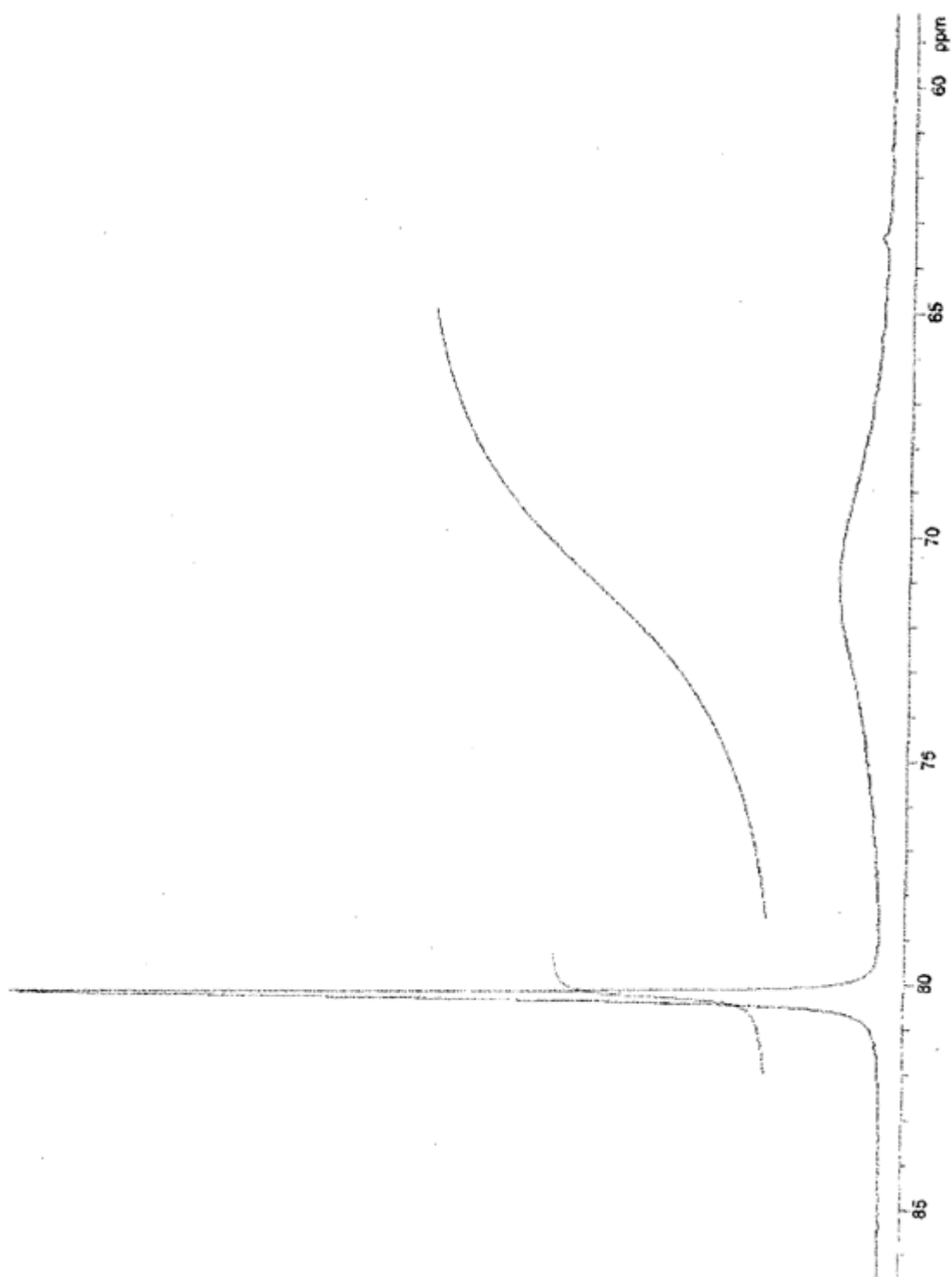


FIGURA 4

