

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/12 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01810573.4

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330742C

[22] 申请日 2001.5.23 [21] 申请号 01810573.4

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 2 [33] GB [31] 0013406.4

[86] 国际申请 PCT/GB2001/002305 2001.5.23

[87] 国际公布 WO2001/094512 英 2001.12.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.2

[73] 专利权人 伊尼奥斯硅石有限公司

地址 英国柴郡

[72] 发明人 A·阿拉亚

[56] 参考文献

EP384070 1990.8.29

EP565364 1993.10.13

审查员 杨振宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

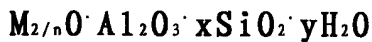
沸石组合物及其用途

[57] 摘要

一种使用沸石组合物的方法包括形成以下物质的混合物：(a)一种硅铝酸盐晶体和(b)一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，钴和银的第二金属盐，所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0% 至约 40%，及将所述混合物在 pH 为 4 至 10 的范围时用于含水组合物。本发明的另一个方面是一种含有以下物质的混合物的粉末：(a)一种硅铝酸盐晶体和(b)一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，钴和银的第二金属盐，所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0% 至约 40%。本发明的方法包括用于造纸、制备涂料、牙科领域、洗涤剂 and 吸附剂的应用以及催化应用。

1. 一种使用沸石组合物的方法,包括形成以下物质的混合物:

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表碱金属,所述碱金属的价态为 n , x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比, y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属,第 IV 族金属元素,镁,钛,铬,铁,镍,铜,锌,锆和银的第二金属盐,所述第二金属盐的存在量应足以取代碱金属的 2.0 wt% 至 40 wt%, 并且在 pH 为 4-10 的范围内在含水组合物中使用所述的混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于硅铝酸盐为 P 沸石、X 沸石或 A 沸石。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于第二金属是铝或锡。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于硅铝酸盐为粒度范围为 $0.1\mu m$ 至 $20\mu m$ 的沸石。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于含水组合物的 pH 的范围为 4 到 9。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于硅铝酸盐与第二金属盐的混合物以洗涤剂组合物的形式使用。

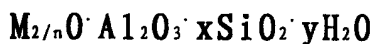
7. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的方法,其特征在于硅铝酸盐与第二金属盐的混合物用于造纸。

8. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的方法,其特征在于含水组合物是牙科组合物。

9. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的方法,其特征在于含水组合物是一种涂料。

10. 一种含有以下物质的混合物的粉末:

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表碱金属,所述碱金属的价态为 n , x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比, y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

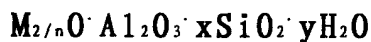
(b) 一种选自第 III 族金属,第 IV 族金属元素,镁,钛,铬,铁,镍,铜,锌,锆和银的第二金属盐,所述第二金属盐的存在量应足以

取代碱金属的 2.0 wt%至 40 wt%。

11. 权利要求 10 的粉末, 其特征在于存在最高至 25 wt%的水。

12. 一种含有以下物质的混合物在从 pH 为 4-10 的纤维素纸浆的含水浆液造纸方面的应用:

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表碱金属, 所述碱金属的价态为 n, x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比, y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属, 第 IV 族金属元素, 镁, 钛, 铬, 铁, 镍, 铜, 锌, 钴和银的第二金属盐, 所述第二金属盐的存在量应足以取代碱金属的 2.0 wt%至 40 wt%。

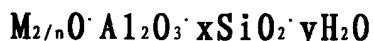
13. 权利要求 12 的应用, 其中所述纤维素纸浆的含水浆液的 pH 为 4-9。

14. 权利要求 10 或 11 所述的粉末在制备牙科组合物方面的应用。

15. 权利要求 14 的应用, 其中所述的牙科组合物为牙膏。

16. 一种牙科组合物, 含有一种 pH 为 4-10 的含水组合物, 所述组合物含有以下物质的混合物:

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表碱金属, 所述碱金属的价态为 n, x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比, y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

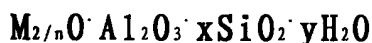
(b) 一种选自第 III 族金属, 第 IV 族金属元素, 镁, 钛, 铬, 铁, 镍, 铜, 锌, 钴和银的第二金属盐, 所述第二金属盐的存在量应足以取代碱金属的 2.0 wt%至 40 wt%,

并且在 pH 为 4-10 的范围内在含水牙科组合物中使用所述的混合物。

17. 根据权利要求 16 的牙科组合物, 所述组合物为牙膏形式。

18. 一种牙科组合物的制备方法, 包括形成以下物质的混合物:

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表碱金属, 所述碱金属的价态为 n, x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3

分子的比, y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属, 第 IV 族金属元素, 镁, 钛, 铬, 铁, 镍, 铜, 锌, 钴和银的第二金属盐, 所述第二金属盐的存在量应足以取代碱金属的 2.0 wt% 至 40 wt%,

并且在 pH 为 4-10 的范围内在含水牙科组合物中使用所述的混合物。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述牙科组合物为牙膏。

20. 权利要求 18 或 19 的方法, 其中所述混合物为一种粉末。

21. 权利要求 20 的方法, 其中在粉末中存在最高至 25 wt% 的水。

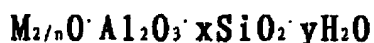
沸石组合物及其用途

本发明涉及沸石组合物及其用途，具体地说，涉及在其 pH 值大大低于沸石浆液的天然 pH 值的介质中使用的沸石组合物。

沸石为硅铝酸盐结晶体，是众所周知的具有多种用途的材料，且经常被描述为分子筛。一些沸石的水浆液，特别是那些具有低 Si/Al 比者具有碱性 pH 值，通常大于 10。但是，在许多应用中如果这样的沸石浆液可以在低 pH 值下生产将更方便。这样的应用包括造纸、涂料、牙科领域、用于织物及餐具的低 pH 洗涤剂、及某些吸附剂和催化应用。任何通过例如加入酸使这类沸石的碱性浆液的 pH 值降低至例如 5 到 9 的范围内的尝试，通常会因为水解作用导致脱除铝物种而立刻导致破坏沸石的结晶特性。而且，加入大量的水对于降低沸石浆液的 pH 值也无济于事。

令人吃惊的是，现在设计出一种新的沸石组合物，能得到一种沸石含水浆液，其在大大低于已知沸石浆液可稳定的 pH 值的 pH 值下是稳定的，且其可用于采用多种 pH 值低于常规含沸石制剂可能使用的场合。使用这些组合物可生产出 pH 大大低于 10 的沸石水浆液，而不需加入酸。

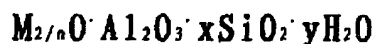
通常，沸石的经验式为



其中 M 代表价态为 n 的金属阳离子，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比。许多不同类型的沸石，其具有不同的硅铝比，是已知的。但是，M 通常是碱金属。

根据本发明的一个方面，使用一沸石组合物的方法包括形成下列物质的混合物：

(a) 一种以下经验式所示的硅铝酸盐结晶体



其中 M 代表第一金属部分，所述第一金属的价态为 n，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，钴和银的第二金属盐，所述第二金属盐的存在量应足以

取代第一金属部分的约 2.0 wt%至约 40 wt%;

并将所述混合物用于 pH 在 4 至 10 范围内的含水组合物中。

上述形式的经验式用于简化表示组分的摩尔比,但能够被视为式中 Si 原子与 Al 原子的比等于 $x/2$ 及水分子与 Al 原子的比等于 $y/2$ 。

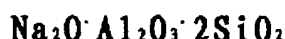
第一金属 M 可为任何能形成具有上述经验式的沸石结构的金属。优选, M 为碱金属且优选碱金属为钠。

用于本发明的沸石可具有任何已知沸石的结构。许多沸石的结构和特性描述于标准著作“沸石分子筛(Zeolite Molecular Sieves)”中,作者 Donald W. Breck,由 Robert E. Krieger Publishing Company 出版。通常,上述经验式中 x 的值在 1.5 至 10 的范围内。y 值,其代表沸石孔穴中所含水量,可在很大范围内变化。在脱水材料中 $y=0$,在完全水合的沸石中, y 通常可最高至 5。

可用于本发明的沸石可基于天然存在或合成的硅铝酸盐且优选沸石的形式具有已知为 P 沸石, X 沸石或 A 沸石的结构。特别优选沸石的形式为描述于 EP-A-0 384 070, EP-A-0 565 364, EP-A-0 697 010, EP-A-0 742 780, WO-A-96/14270, WO-A-96/34828, WO-A-97/06102 中的那些,其全部内容引用于此作为参考。描述于 EP-A-0 384 070 的沸石 P 具有上述经验式,其中 M 代表碱金属, x 的值最高至 2.66,优选在 1.8 至 2.66 范围内,并且具有在本发明中特别有用的结构。

用于本发明的用于制备混合物的第二金属盐的优选量取决于多种因素,如实际所选用的第二金属,实际所选用的沸石和所需达到的效果(例如,使用混合物时的 pH)。有用的混合物含有的第二金属盐的量足以取代第一金属的 3.0 wt%至 30 wt%,且更优选第一金属的 3.0 wt%至 20 wt%。

用于本发明混合物中的第二金属盐的适合的量,以克表示,取决于沸石组合物及第二金属电价,但可由本领域技术人员容易地算出。例如,具有以下经验式的沸石



(沸石 A 的脱水形式)中每 100g 沸石含有 16.2g Na。一个铝离子可取代三个钠离子。因此,考虑到钠与铝的原子量,可计算出含有 100g 脱水沸石 A 和 0.317g 适当的盐形式的 Al 的混合物是适合用于本发明的混合物且含有足够量的第二金属(即,铝)的盐,取代第一金

属部分的 5wt%。

已观察到第二金属离子具有相对小的尺寸或相对高的电荷的第二金属盐可在低 pH 下更有效地稳定沸石浆液。继而观察到在第二金属盐是铝盐时，其在低 pH 下的稳定性经其为镁盐时更显著，并且镁盐比锌盐的效果更显著。沸石和盐的浆液的稳定性、加入特定摩尔数量的盐所引起的浆液 pH 的降低量指出本发明方法中的组合的用途。因而，用于本发明的第二金属优选为铝、镧和锡。

用于本发明的沸石的粒度根据预计的用途进行调节。平均粒度通常大于 $0.1\mu\text{m}$ ，通常小于 $20\mu\text{m}$ 。更优选沸石具有 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的平均粒度。

测量粒度的各种方法是已知的，并且得到的结果都略有不同。一些（例如沉降法）得到重均粒度，一些方法得到数均粒度，一些则得到体积均粒度。在本发明中使用数均粒度，并且用 Malvern Mastersizer™ 测量。该仪器还可给出粒度分布，由此可推算出高于或低于任一粒度的颗粒的比例。

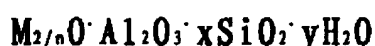
用于本发明的混合物的第二组分是上文限定的第二金属盐。本发明包括混合物的应用，其中存在第二金属的多于一种的盐（如上所限定）或多于一种的第二金属盐（如上所限定）。适合的盐包括卤化物，如氯化物，硝酸盐，并且优选硫酸盐。

本发明方法包括沸石和第二金属盐的混合物的应用，其呈 pH 在 4 至 10 范围的含水组合物的形式。优选该含水组合物的 pH 在 5 至 9 的范围，更优选在 5 至 8 的范围。

用于本发明的含水组合物可由多种方法制得。沸石、第二金属盐、水和任何其他用于含水组合物的组分可以按任意顺序混合。但优选，或将沸石加入第二金属盐的水溶液之中，或将沸石和第二金属盐同时加入水或含水组合物之中。

同时加入特别方便，因此本发明的第二个实施方案包括一种粉末，其含有下列物质的混合物：

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表第一金属部分，所述第一金属的价态为 n，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属, 第 IV 族金属元素, 镁, 钛, 铬, 铁, 镍, 铜, 锌, 钴和银的第二金属盐, 所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0 % 至约 40 %。

通常, 粉末由“干”混合物组成, 即在制备混合物时不加入水。但是, 沸石通常不是无水的, 并且第二金属盐经常含有结晶水。因此, 粉末通常含有最高至 25 %, 优选 5 - 22 % 的水。特别优选的含有 A 沸石或 P 沸石的混合物的粉末含有 10 - 22wt % 的水和十六水硫酸铝。

当本发明方法包括制备“干”混合物, 其包括除沸石之外的配料和金属盐(如洗涤剂组合物), 而随后所述“干”混合物与水混合时, 沸石和金属盐可分别与“干”混合物中的其他配料相混合。

本发明使沸石可用于在具有低 pH 值的介质中使用的洗涤剂组合物。这些洗涤剂组合物用于织物及餐具洗涤, 在这些应用中, 含水组合物即为洗液。通常, 整个洗涤剂组合物在加入洗液前即已制得, 本发明的另一个方面是含有包括如上所限定的沸石和第二金属盐的混合物的粉末的洗涤剂组合物。该洗涤剂组合物可为任何物理形式, 例如粉末、液体、凝胶或固体块。沸石可作为洗涤剂组合物中单一的洗涤剂增效助剂或其可与其他增效助剂材料一同使用。适合的增效助剂材料包括聚羧酸盐聚合物, 如聚丙烯酸盐, 丙烯酸-马来酸共聚物或丙烯酸次膦酸盐, 聚羧酸盐单体如次氨基三乙酸盐和乙烯基二胺四乙酸盐, 无机盐如碳酸钠和其他已知的洗涤剂增效助剂。如果需要, 常规的磷酸盐增效助剂可作为共助剂加入。

洗涤剂组合物还可包含, 作为基料, 一种或多种洗涤活性化合物, 其可选自皂类或非皂类阴离子、阳离子、非离子、两性的和两性离子的洗涤活性化合物及其混合物。适合的洗涤活性化合物描述于文献如“Surface-Active Agents and Detergents”中, 作者为 Schwarz, Perry 和 Berch。优选洗涤活性化合物是皂类和合成非皂类阳离子和非离子化合物。

适合的阳离子化合物包括烷基苯磺酸盐, 特别是直链烷基苯磺酸钠, 其烷基链长度为 C_8 至 C_{15} , 一级或二级烷基硫酸盐, 特别是 C_{12} 至 C_{15} 一级烷基硫酸钠, 烯烃磺酸盐, 烷烃磺酸盐, 二烷基磺基丁二酸盐和脂肪酸酯磺酸盐。适合的非离子表面活性剂包括一级和二级醇乙氧化物, 特别是 C_{12} 至 C_{15} 一级和二级醇乙氧化物, 其每摩尔醇平均具有 3

至 20 摩尔环氧乙烷。

洗涤剂组合物还可适当地含有漂白体系，其在餐具洗涤剂组合物中，可为例如氯漂白剂，其在织物洗涤剂组合物中可为过氧化物漂白剂，如无机过氧盐或有机过酸，其可与活化剂结合使用以提高漂白作用。

存在于洗涤剂组合物中的其他材料可包括硅酸钠，荧光剂，抗再沉积剂，无机盐如硫酸钠，酶，皂泡控制剂或适当的皂泡增加剂，颜料和香料。

本发明方法包括这一洗涤剂组合物用于洗涤织物或餐具中的应用，其 pH 为 4 至 10，优选 4 至 9。由此，本发明的一个实施方案包括采用含有下列含水混合物的洗涤剂组合物洗涤织物或餐具，其中该含水混合物的 pH 为 4 至 10，优选 4 至 9：

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表第一金属部分，所述第一金属的价态为 n，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，镉和银的第二金属盐，所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0 wt% 至约 40 wt%。

本发明的另一种方法是沸石与上文所定义的第二金属盐的混合物用于造纸的用途。在这一应用中，该含水组合物通常含有浆液，该浆液至少包含纤维素浆液、沸石和第二金属盐。通常，将沸石用于至少部分地替代常规的填充剂，但是该浆液可含有常规填充剂及其他材料，如颜料、染料、上胶剂、淀粉和树脂。适合的颜料和填充剂包括二氧化钛、碳酸钙、高岭土和有色颜料。

本发明方法包括沸石和第二金属盐的混合物用于造纸的用途，其中含有所述混合物的含水组合物在 pH 值为 4 至 10，优选 4 至 9 的范围内使用。通常制备含有沸石、第二金属盐和纤维素浆及其他所需组分、pH 值为 4 至 9 的浆液，将该浆液成型为片材，压制，干燥并且，如果需要，用常规方法转化，以生产纸张。

本发明所用含水组合物可为牙科组合物，例如，以牙膏、凝胶、乳液或液体形式，不透明的、半透明的或透明的种类。牙科组合物除水和其他牙科组合物的常规组分外还含有沸石和如上所定义的第二金

属盐。牙科组合物中的沸石通常用于替代常规使用的材料如硅石，白垩和水合氧化铝，但是，也可以存在这些物质，以及其他常规添加剂，如磷酸钙、焦磷酸钙、羟磷灰石、不溶性偏磷酸盐等。

牙科组合物可包括一种或多种表面活性剂，优选选自阳离子、非离子、两性的和两性离子表面活性剂，及其混合物，其均可适于牙科或口腔使用。适合的阳离子表面活性剂可包括皂类，烷基硫酸盐，烷基醚硫酸盐，烷基磺酸盐，烷基磺基琥珀酸盐，N-烷基磺基肌氨酸盐，烷基磷酸盐，烷基醚磷酸盐，烷基醚碳酸盐和 α -烯烃磺酸盐，特别是其钠，镁，铵和单，二和三乙醇胺盐。烷基和酰基通常含有8至18个碳原子且可为饱和的。烷基醚硫酸盐，烷基醚磷酸盐和烷基醚碳酸盐每分子可含有1至10个环氧乙烷或环氧丙烷单元，优选每分子2至3个环氧乙烷单元。适用于本发明组合物的非离子表面活性剂包括脂肪酸脱水山梨醇酯和聚甘油酯，及环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物。适合的两性表面活性剂包括甜菜碱如柯卡酰胺基丙基(cocamidopropyl)甜菜碱和磺基甜菜碱。

牙科组合物还可包括适合的众所周知的聚合物悬浮剂或增稠剂如聚丙烯酸，丙烯酸共聚物和交联聚合物，丙烯酸与憎水性单体的共聚物，含羧酸单体与与丙烯酸酯的共聚物，丙烯酸与丙烯酸酯的交联共聚物，乙二醇的酯或多甘醇酯（如其脂肪酸酯），杂多糖胶如黄原胶和瓜尔胶，和纤维素衍生物如羧甲基纤维素钠。

通常可在经口组合物中应用的一种或多种其他组分可存在于牙科组合物中，且包括以下物质：调味物质如薄荷，薄荷油；人造甜味剂；香料或呼吸清新物质；上光剂；过氧化物化合物如过氧化氢或过酸；遮光剂；颜料和着色剂；防腐剂；增湿剂；含氟化合物；抗龋齿和抗牙斑剂；抗牙垢剂；脱敏剂；治疗剂如柠檬酸锌，Triclosan(产生 Ciba Geigy)；蛋白质；酶；盐和碳酸氢钠。

本发明方法包括使用沸石和上文所定义的第二金属盐的混合物和水来制备所讨论的牙科组合物。这些牙科组合物可通过常规的制备这样的组合物的方法制备。可用常规技术制得糊状物和膏剂，如在真空中使用高速剪切混合系统。

考虑到锌化合物已知的治疗性质，锌是用于本发明方法的有用的

第二金属，如用于牙科组合物。

本发明方法还可用于制备含水涂料。本发明组合物的另一个实施方案包括含有以下物质的混合物的含水涂料：

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物

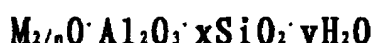


其中 M 代表第一金属部分，所述第一金属的价态为 n，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，锆和银的第二金属的盐，所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0 wt% 至约 40 wt%。

另外，本发明方法可用于吸附技术，本发明的一个实施方案包括一种从含水混合物中吸附物质的方法，其中吸附剂含有以下物质的混合物：

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物

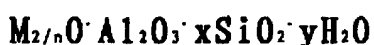


其中 M 代表第一金属部分，所述第一金属的价态为 n，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，锆和银的第二金属盐，所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0 wt% 至约 40 wt%。

本发明的方法可以是一种催化方法。因此，本发明的另一个实施方案是由以下含水混合物进行催化的方法：

(a) 由下列经验式所代表的硅铝酸盐结晶物



其中 M 代表第一金属部分，所述第一金属的价态为 n，x 为 SiO_2 分子与 Al_2O_3 分子的比，y 为水分子与 Al_2O_3 分子的比及

(b) 一种选自第 III 族金属，第 IV 族金属元素，镁，钛，铬，铁，镍，铜，锌，锆和银的第二金属的盐，所述第二金属盐的存在量应足以取代第一金属部分的约 2.0 wt% 至约 40 wt%。

用于本发明的含水组合物中存在的沸石的量取决于实际上涉及的应用，其可在很大范围内变化。存在于洗涤剂组合物（干粉）中的增效助剂的量通常为 20-80wt% 且其可全部为沸石，或者也可存在共助

剂。因此，存在的沸石的量可为约 5 wt%-约 80 wt%，通常最高至 40 wt%。含沸石洗涤剂加入洗液中的浓度通常为 1 g/l 至 5 g/l。

纸张在最终片材中通常含有 2-40wt%的填充物，在使用本发明方法所制备的纸张中，该可填充物全部为沸石。成品纸张中通常可含有 0.5-20 wt%的沸石。出现在纸浆和沸石的水浆液中的沸石量取决于所制备的纸张的类型，但所用方法仅在使用沸石取代了其他常规填充剂方面区别于常规方法。

通常，本发明所用牙科组合物是含水组合物，并常常含有约 2 wt% - 约 20 wt%的沸石。

本发明所用沸石可通过常规方法制得。如，制备 A 型沸石方法可以是：铝酸钠与硅酸钠在室温至沸腾温度之间的温度混合在一起形成凝胶，在通常为 70-95℃的范围内搅拌下陈化凝胶，分离出如此形成的硅铝酸钠晶体，洗涤，通常在 pH10 至 12.5 的范围，并干燥。P 型沸石可通过类似的方法制备，但形成 P 型沸石的方法是：向铝酸钠与硅酸钠混合物中加入 P 型晶种。

在 pH 小于 10 的含水环境中，沸石的稳定性是通过以不同浓度的浆液形式混合第二金属（如上文所限定）的一种或多种盐和沸石来证明的。观察到所得浆液的 pH 随盐浓度的提高而降低。令人吃惊的是，与加入同一摩尔浓度的强酸如硫酸相比，加入硫酸铝（一种弱酸性盐）对浆液 pH 的影响效果更为显著。

本发明通过以下非限定的实施例予以说明。

实施例 1

通过下列方法测试不同盐对盐和沸石之浆液 pH 值的影响：将不同量的盐与 5g 分量的 Doucil[®] A24（可由 INEOS Silicas Ltd. 提供的 P 型沸石）混合，并将混合物在 45 ml 水中淤浆化，继而测量浆液的 pH。结果，其中盐浓度以每克沸石的盐摩尔数表示，列于下表 1 中。

表 1

盐	浓度 (Mol $\times 10^{-4}$)	溶液的 pH
MgSO ₄	0	11.3
	1.67	9.8
	4.17	9.2
	8.33	8.9
	16.7	8.7
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0	11.3
	8.7	9.2
	13.9	8.6
	27.8	7.6
	34.8	7.2
SnCl ₄ ·5H ₂ O	0	11.3
	1.42	7.6
	2.85	6.4
	5.7	4.6
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	0	11.3
	0.32	9.1
	0.79	7.8
	1.6	6.5
	3.2	5.4
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0	11.3
	1.8	8.8
	3.6	8.0
	7.2	7.4
Zr(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0	11.3
	1.7	7.8
	3.4	6.4
	5.7	5.4

相对于上表 1 所示盐溶液对 pH 的影响, 5g Doucil[®] A24 在 50ml

水中的浆液用部分水逐渐稀释至含有 1950ml 水的浆液并发现最终 pH 为 10.6。

含有 3.2×10^{-4} 摩尔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浆液保持 3 星期。贮存三星期后，将浆液过滤，洗涤并干燥。对干燥的产品进行 X-射线分析，未能检测出沸石中有明显的结构破坏。

实施例 2

制备含有与上表 1 相同的浓度的硫酸铝的浆液，所不同的是首先将盐溶于水并将沸石加入盐溶液中。测量所得浆液的 pH 值并发现其与表 1 所列相同。

实施例 3

使用硫酸铝重复实施例 1，所不同的是使用 4A 沸石而不是 Doucil[®] A24。所得浆液 pH 值列于下表 2。

表 2

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度 (Mol $\times 10^{-4}$)	浆液的 pH
0	11.2
0.32	9.1
0.79	7.8
1.6	6.5
3.2	5.4

实施例 4

适合用于本发明的洗涤剂组合物如下：

	wt%
直链烷基苯磺酸钠	24.0
非离子表面活性剂	2.0
硬脂酸钠	1.0
沸石 (Doucil [®] A24)	35.0
硫酸铝	5.0
碳酸钠	15.0
硫酸钠	5.0
水和微量配料	18.0

沸石和硫酸铝在加入其他配料前进行混合。

该组合物以5 wt%浆液加入水中,该浆液的pH值为9.0。作为对照,一个类似的组合物,但不含硫酸铝,其pH为11.1。pH的这种变化表明氢离子浓度的变化为两个数量级。