



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월27일
(11) 등록번호 10-0777887
(24) 등록일자 2007년11월13일

(51) Int. Cl.
C01B 39/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-7016382
(22) 출원일자 2002년11월30일
심사청구일자 2006년05월22일
번역문제출일자 2002년11월30일
(65) 공개번호 10-2003-0036207
공개일자 2003년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2001/002305
국제출원일자 2001년05월23일
(87) 국제공개번호 WO 2001/94512
국제공개일자 2001년12월13일
(30) 우선권주장
0013406.4 2000년06월02일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0384070 A
EP 0565364 A
전체 청구항 수 : 총 22 항

(73) 특허권자
이네오스 실리카스 리미티드
영국 더블유에이5 1에이비 체쉬어 와링톤뱅크웨이
(72) 발명자
아라야, 아브라함
영국엘633제이엑스메르세이사이드위칼베빙턴하이
크로프트그린5
(74) 대리인
김영, 주성민

심사관 : 이영완

(54) 제올라이트 조성물 및 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 (a) 결정질 알루미늄실리케이트 및 (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 형성하고, 상기 혼합물을 pH 4 내지 10 범위에서 수성 조성물에 사용하는 것을 포함하는 제올라이트 조성물의 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 또 하나의 국면은 a) 결정질 알루미늄실리케이트 및 (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 포함하는 분말이다. 본 발명에 따른 방법은 종이 제조, 페인트 제조, 치과적 용도, 세제의 사용 및 흡착 및 촉매적 적용을 포함한다.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 안티구와바부다, 알제리, 벨리제, 모잠비크, 아랍에미리트, 콜롬비아

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 모잠비크

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

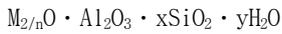
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄오실리케이트



(상기 화학식에서, M은 n가를 갖는 알칼리 금속을 나타내고, x는 Al₂O₃ 분자에 대한 SiO₂ 분자의 비를 나타내고, y는 Al₂O₃ 분자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및

(b) 상기 알칼리 금속의 2.0 내지 40중량%를 치환하기 위한 양으로 존재하는, III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을 형성하고,

상기 혼합물을 수성 조성물에 사용하는 것을 포함하는, 4 내지 10 범위의 pH를 갖는 수성 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 M이 알칼리 금속인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미늄오실리케이트가 제올라이트 P, 제올라이트 X 또는 제올라이트 A인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 금속이 알루미늄 또는 주석인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미늄오실리케이트가 0.1 μ m 내지 20 μ m 범위의 입자크기를 갖는 제올라이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수성 조성물이 4 내지 9 범위의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미늄오실리케이트 및 제2 금속 염의 혼합물이 세제 조성물의 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

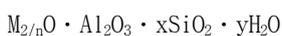
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수성 조성물이 종이 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수성 조성물이 치과 조성물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

(a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄오실리케이트



(상기 화학식에서, M은 n가를 갖는 알칼리 금속을 나타내고, x는 Al₂O₃ 분자에 대한 SiO₂ 분자의 비를 나타내고, y는 Al₂O₃ 분자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및

(b) 상기 알칼리 금속의 2.0 내지 40중량%를 치환하기 위한 양으로 존재하는, III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을 포함하는 분말.

청구항 12

제11항에 있어서, 0중량% 초과 25중량% 이하의 물이 존재하는 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수성 조성물이 페인트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

(a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트



(상기 화학식에서, M은 n가를 갖는 알칼리 금속을 나타내고, x는 Al₂O₃ 분자에 대한 SiO₂ 분자의 비를 나타내고, y는 Al₂O₃ 분자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및

(b) 상기 알칼리 금속의 2.0 내지 40중량%를 치환하기 위한 양으로 존재하는, III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 4 내지 10 범위의 pH를 갖는 셀룰로스 펄프의 수성 슬러리로부터 종이를 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 셀룰로스 펄프의 수성 슬러리가 4 내지 9 범위의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 16

제11항 또는 제12항에서 기재된 분말로부터 제조된 치과 조성물.

청구항 17

제11항 또는 제12항에서 기재된 분말로부터 제조된 치약.

청구항 18

(a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트



(상기 화학식에서, M은 n가를 갖는 알칼리 금속을 나타내고, x는 Al₂O₃ 분자에 대한 SiO₂ 분자의 비를 나타내고, y는 Al₂O₃ 분자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및

(b) 상기 알칼리 금속의 2.0 내지 40중량%를 치환하기 위한 양으로 존재하는, III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을 함유하는 4 내지 10 범위의 pH를 갖는 수성 조성물을 포함하는 치과 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 치약 형태인 치과 조성물.

청구항 20

(a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트



(상기 화학식에서, M은 n가를 갖는 알칼리 금속을 나타내고, x는 Al₂O₃ 분자에 대한 SiO₂ 분자의 비를 나타내고, y는 Al₂O₃ 분자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및

(b) 상기 알칼리 금속의 2.0 내지 40중량%를 치환하기 위한 양으로 존재하는, III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을 형성하고,

상기 혼합물을 4 내지 10 범위의 pH를 갖는 수성 치과 조성물에 사용하는 것을 포함하는, 치과 조성물의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 치과 조성물이 치약인 방법.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 혼합물이 분말인 방법.

청구항 23

제20항 또는 제21항에 있어서, 혼합물이 분말이고, 상기 분말에 0중량% 초과 25중량% 이하의 물이 존재하는 것인 방법.

명세서

- <1> 본 발명은 제올라이트 조성물 및 그의 용도와 특히, 제올라이트 슬러리 본래의 pH 값보다 상당히 낮은 pH 값을 갖는 매질에 사용되는 제올라이트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 결정질 알루미늄실리케이트인 제올라이트는 다양한 용도를 갖는 공지된 물질이며, 분자체로서 빈번하게 기술된다. 특정 제올라이트의 수성 슬러리, 특히 Si 대 Al 비가 낮은 것들은 종종 10 초과인 알칼리성 pH를 갖는다. 그러나, 상기 제올라이트 슬러리가 보다 낮은 pH에서 제조될 수 있다면 편리할 수 있는 다수 용도가 존재한다. 이들 용도는 종이 제조, 페인트, 치과적 적용, 직물 및 식기용 저 pH 세제와 특정 흡착 및 촉매적 적용을 포함한다. 상기 제올라이트 알칼리성 슬러리의 pH를 5 내지 9의 범위의 값으로, 예를 들면 산을 첨가함으로써 낮추기 위한 시도는 가수분해에 의해 알루미늄 종이 제거되기 때문에 제올라이트의 결정질 성질의 파괴를 야기한다. 게다가, 다량의 물을 첨가하는 것이 또한 제올라이트 슬러리의 pH를 낮추는데 있어서 효과적이지 않다.
- <3> 놀랍게도, 공지된 제올라이트 슬러리가 안정한 pH 값보다 상당히 낮은 pH에서 안정한 제올라이트 수성 슬러리가 제조될 수 있도록 하고 종래의 제올라이트 함유 배합물에 의해 가능한 pH 보다 낮은 pH를 이용하는 여러 용도로 사용될 수 있는 제올라이트 조성물이 본 발명에 이르러 밝혀졌다. 이들 조성물을 이용하면 10보다 상당히 낮은 pH의 제올라이트 수성 슬러리를 산을 첨가하지 않고도 제조할 수 있다.
- <4> 일반적으로, 제올라이트의 화학식은 다음과 같다.
- <5> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <6> 상기 화학식에서, M은 n가를 갖는 금속 양이온을 나타내고, x는 알루미늄 원자에 대한 규소 원자의 비를 나타내며, y는 알루미늄의 원자에 대한 물 분자의 비를 나타낸다. 알루미늄에 대한 실리카의 비율을 변화시킨 다수의 상이한 유형의 제올라이트가 공지되어 있다. 그러나, 일반적으로 M은 알칼리금속이다.
- <7> 본 발명의 한 국면에 따르면, 제올라이트 조성물을 사용하는 방법은,
- <8> (a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트
- <9> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <10> (상기 화학식에서, M은 제1 금속 부분을 나타내고, 상기 제1 금속은 n가를 가지며, x는 알루미늄 원자에 대한

규소 원자의 비를 나타내고, y는 알루미늄 원자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및

- <11> (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 형성하고,
- <12> 상기 혼합물을 4 내지 10 범위의 pH에서 수성 조성물 중에 사용하는 것을 포함한다.
- <13> 상기 형태의 화학식이 성분의 몰비를 간략하게 표현하기 위해 사용되지만, 이 화학식에서의 Al 원자에 대한 Si 원자의 비가 $x/2$ 이고 Al 원자에 대한 물 분자의 비는 $y/2$ 임을 알 수 있다.
- <14> 제1 금속 M은 상기 화학식을 갖는 제올라이트 구조를 형성할 수 있는 임의의 금속일 수 있다. 바람직하게는, M은 알칼리금속이고 바람직한 알칼리금속은 나트륨이다.
- <15> 본 발명에 사용되는 제올라이트는 임의의 공지된 제올라이트의 구조를 가질 수 있다. 다수의 제올라이트의 구조 및 특성이 로버트 E. 크리거 퍼블리싱 캄파니(Robert E. Krieger Publishing Company)에 의해 출판된 도널드 더블유. 브렉(Donald W. Breck)의 표준서 "Zeolite Molecular Sieves"에 기술되어 있다. 보통 상기 화학식의 x 값은 1.5 내지 10의 범위이다. 제올라이트의 공극에 함유된 물의 양을 나타내는 y의 값은 광범위하게 변화될 수 있다. 무수 물질에 있어서 $y=0$ 이고, 완전히 수화된 제올라이트에 있어서, y는 전형적으로 5까지이다.
- <16> 본 발명에 유용한 제올라이트는 천연 또는 합성 알루미늄실리케이트를 기재로할 수 있으며 제올라이트의 바람직한 형태는 제올라이트 P, 제올라이트 X 또는 제올라이트 A로서 공지된 구조를 갖는다. 특히 바람직한 형태의 제올라이트가 참고문헌으로 인용되는 제 EP-A-0 384 070 호, 제 EP-A-0 565 364 호, 제 EP-A-0 697 010 호, 제 EP-A-0 742 780 호, 제 WO-A-96/14270 호, 제 WO-A-96/34828 호 및 제 WO-A-97/06102 호에 개시되어 있다. 제 EP-A-0 384 070 호에 기술된 제올라이트 P는 M이 알칼리금속을 나타내고, x는 2.66까지의 값을 가지며, 바람직하게는 n이 1.8 내지 2.66의 범위인 상기 화학식을 갖는데, 본 발명에 특히 유용한 구조를 갖는다.
- <17> 본 발명에 사용되는 혼합물을 제조하기 위해 사용되는 제2 금속의 염의 바람직한 양은 여러 요인, 예컨대 선택된 실제 제2 금속, 선택된 실제 제올라이트와 성취하고자 하는 원하는 효과(예를 들면, 혼합물이 사용되는 pH)에 따른다. 유용한 혼합물은 제1 금속의 3.0 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 제1 금속의 3.0 내지 20중량%를 치환하기에 충분한 양의 제2 금속염을 함유한다.
- <18> g으로 나타낸 본 발명에 사용되는 혼합물 중의 제2 금속의 염의 적정량은 제올라이트 조성에 따르며 제2 금속의 전하는 숙련인에 의해 용이하게 계산된다. 예를 들면, 화학식 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 을 갖는 제올라이트(무수 A형 제올라이트)는 100g의 제올라이트 당 16.2g의 Na를 함유한다. 1개의 알루미늄 이온은 3개의 나트륨 이온을 치환할 수 있다. 그러므로 나트륨 및 알루미늄 원자량을 고려하면, 100g의 무수 제올라이트 A 및 적합한 염 형태의 0.317g의 Al을 함유하는 혼합물이 본 발명에 사용되기에 적합하며 제1 금속 부분(즉, 나트륨)의 5중량%를 치환하기에 충분한 제2 금속(즉, 알루미늄)의 염을 함유하는 혼합물인 것을 계산할 수 있다.
- <19> 제2 금속의 이온이 비교적 작은 크기 또는 비교적 높은 전하를 갖는 제2 금속의 염이 제올라이트 슬러리를 낮은 pH에서 안정화하는데 보다 효과적이라는 것이 관찰되었다. 따라서, 낮은 pH에서 관찰되는 안정성은 제2 금속의 염이 알루미늄의 염일 때가 마그네슘의 염일 때보다 현저하며, 효과는 아연의 염보다 마그네슘의 염이 더 현저하다. 제올라이트 및 염의 슬러리의 안정성과 특정 몰량의 염을 첨가하는 것에 의해 슬러리의 pH가 저하되는 정도가 본 발명의 방법에 있어서의 이러한 조합의 유용성을 나타내는 지표이다. 따라서 본 발명에 사용하기에 바람직한 제2 금속은 알루미늄, 지르코늄 및 주석이다.
- <20> 본 발명에 사용되는 제올라이트의 입자크기는 의도하는 용도에 적합하도록 조정된다. 전형적으로, 평균 입자크기는 0.1 μ m를 초과할 것이나, 보통 20 μ m 미만이다. 보다 바람직하게는, 제올라이트는 1 내지 10 μ m 범위의 평균 입자크기를 가질 것이다.
- <21> 입자크기를 분석하는 여러 방법이 공지되어 있는데, 모두 약간씩 상이한 결과를 산출한다. 일부(예를 들면, 침강분석기)는 중량 평균 입자크기를, 일부는 수 평균 입자크기를, 그리고 일부는 부피 평균 입자크기를 산출한다. 본 발명에서는 말번 마스터사이저 (Malvern MastersizerTM)에 의해 측정된 수 평균 입자크기가 사용된다. 이 장치로 입자크기 분포도 측정할 수 있는데, 이것으로부터 임의의 입자크기 미만 또는 초과 입자 비율을 추측할 수 있다.
- <22> 본 발명에서 사용되는 혼합물의 제2 성분은 상기한 바와 같은 제2 금속의 염이다. 본 발명은 (상기한 바와 같

은) 제2 금속의 1종 이상의 염 또는 1종 이상의 (상기한 바와 같은) 제2 금속의 염이 존재하는 혼합물을 사용하는 것을 포함한다. 적합한 염은 할라이드, 예컨대 클로라이드, 니트레이트 및 바람직하게는 술페이트를 포함한다.

- <23> 본 발명의 방법은 제올라이트 및 제2 금속의 염의 혼합물을 수성 조성물 형태로 4 내지 10 범위의 pH에서 사용하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 수성 조성물은 5 내지 9, 보다 바람직하게는 5 내지 8 범위의 pH를 갖는다.
- <24> 본 발명에서 사용되는 수성 조성물은 여러 방법으로 제조될 수 있다. 제올라이트, 제2 금속의 염, 물 및 수성 조성물 중에 사용되는 임의의 기타 성분이 임의의 순서로 혼합될 수 있다. 그러나 바람직하게는, 제올라이트가 제2 금속의 염의 수용액에 첨가되거나, 제올라이트 및 제2 금속의 염이 동시에 물 또는 수성 조성물에 첨가된다.
- <25> 동시 첨가가 특히 편리하므로, 본 발명의 제 2 실시태양은,
- <26> (a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트
- <27> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <28> (상기 화학식에서, M은 제1 금속 부분을 나타내고, 상기 제1 금속은 n가를 가지며, x는 알루미늄 원자에 대한 규소 원자의 비를 나타내고, y는 알루미늄 원자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및
- <29> (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 포함하는 분말을 포함한다.
- <30> 일반적으로, 이 분말은 혼합물이 제조될 때 물이 첨가되지 않는다는 의미에서 "건조" 혼합물이다. 그러나, 제올라이트는 보통 무수가 아니며, 빈번하게 제2 금속의 염이 결정수를 함유한다. 그러므로, 이 분말은 일반적으로 25%까지의 물, 바람직하게는 5 내지 22%의 물을 함유한다. 특히 바람직한 분말은 10 내지 22중량%의 물을 함유하는 제올라이트 A 또는 제올라이트 P와, 알루미늄 술페이트 헥사데카하이드레이트의 혼합물을 포함한다.
- <31> 본 발명의 방법이 제올라이트 및 금속염 이외의 성분을 포함하는 "건조" 믹스(예를 들면, 세제 조성물)의 제조에 관련되고, 이어서 상기 "건조" 믹스가 물과 혼합될 때, 제올라이트 및 금속염은 "건조" 믹스의 기타 성분과 개별적으로 혼합될 수 있다.
- <32> 본 발명은 저 pH의 매질 중에 사용되는 세제 조성물에 제올라이트를 사용할 수 있도록 한다. 이들 세제 조성물은 직물 및 식기 세척에 유용하며, 이들 용도에 있어서, 수성 조성물은 세척액이다. 보통 완전한 세제 조성물이 세척액으로의 첨가 이전에 제조되며, 본 발명의 또 하나의 국면은 상기한 바와 같은 제올라이트 및 제2 금속의 염의 혼합물을 포함하는 분말 함유 세제 조성물이다. 세제 조성물은 임의의 물리적 형태, 예를 들면 분말, 액체, 겔 및 고체 바아일 수 있다. 제올라이트는 세제 조성물 중의 단독 세척력 보조제로서 사용될 수 있거나 기타 보조제 물질과 함께 사용될 수 있다. 적합한 보조제 물질에는 폴리카르복실레이트 중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트, 아크릴-말레산 공중합체 또는 아크릴 포스피네이트, 모노머 폴리카르복실레이트, 예컨대 니트릴로 트리아세테이트 및 에틸렌디아민테트라아세테이트, 무기산, 예컨대 나트륨 카르보네이트 및 기타 공지된 세척력 보조제가 있다. 원한다면, 종래의 인산염 보조제가 공-보조제로서 첨가될 수 있다.
- <33> 세제 조성물은, 필수 성분으로서, 비누 및 비-비누 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 및 쯔비터이온성 세제 활성 화합물 및 이의 혼합물로부터 선택될 수 있는 1종 이상의 세제 활성 화합물을 또한 포함할 것이다. 적합한 세제 활성 화합물은 슈와르쯔(Schwarz), 페리(Perry) 및 버치(Berch)의 문헌["Surface-Active Agents and Detergents"]에 기술되어 있다. 바람직한 세제 활성 화합물은 비누 및 합성 비-비누 음이온성 및 비-이온성 화합물이다.
- <34> 적합한 음이온성 화합물에는 알킬벤젠 술포네이트, 특히 C₈ 내지 C₁₅의 알킬 사슬 길이를 갖는 나트륨 선형 알킬벤젠 술포네이트, 1차 및 2차 알킬 술포네이트, 특히 나트륨 C₁₂ 내지 C₁₅ 1차 알킬 술포네이트, 올레핀 술포네이트, 알칸 술포네이트, 디알킬 술포숙시네이트 및 지방산 에스테르 술포네이트가 있다. 적합한 비이온성 계면활성제에는 1차 및 2차 알콜 에톡실레이트, 특히 알콜의 몰 당 평균 3 내지 20몰의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 C₁₂ 내지 C₁₅ 1차 및 2차 알콜이 있다.

- <35> 세제 조성물은 또한, 식기세척 조성물 중에서는 염소 표백제일 수 있고, 직물 세탁 조성물이 있어서는 퍼옥시 표백제, 예컨대 무기 과염(persalt) 또는 유기 퍼옥시산인 표백제를 적절하게 함유할 수 있으며, 표백제를 활성제와 함께 사용하여 표백작용을 개선할 수 있다.
- <36> 세제 조성물 중에 존재할 수 있는 기타 물질은 나트륨 실리케이트, 형광제(fluorescers), 재침착방지제, 제1 무기염, 예컨대 나트륨 술페이트, 효소, 적절하게 세제거품 억제제 또는 세제거품 증폭제, 안료 및 향료를 포함한다.
- <37> 본 발명의 방법은 상기 직물 또는 식기 세척용 세제 조성물을 4 내지 10, 바람직하게는 4 내지 9 범위의 pH에서 사용하는 것을 포함한다. 따라서 본 발명의 한 실시태양은 직물 또는 식기를 4 내지 10, 바람직하게는 4 내지 9 범위의 pH를 갖는 수성 혼합물로 세척하는 것을 포함하는데, 상기 세제 조성물은,
- <38> (a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트
- <39> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <40> (상기 화학식에서, M은 제1 금속 부분을 나타내고, 상기 제1 금속은 n가를 가지며, x는 알루미늄 원자에 대한 규소 원자의 비를 나타내고, y는 알루미늄 원자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및
- <41> (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 포함한다.
- <42> 본 발명에 따른 또 하나의 방법은 상기한 바와 같은 제올라이트 및 제2 금속 염의 혼합물을 종이 제조 분야에서 사용하는 것이다. 이러한 적용에 있어서, 수성 조성물은 보통 적어도 셀룰로스 펄프, 제올라이트 및 제2 금속의 염을 함유하는 슬러리를 포함할 것이다. 보통, 제올라이트는 종래의 충전제를 적어도 부분적으로라도 대체하기 위해 사용되지만 슬러리는 종래의 충전제와 기타 물질, 예컨대 안료, 염료, 사이즈제, 전분 및 고무를 함유할 수 있다. 적합한 안료 및 충전제에는 티타늄 디옥사이드, 칼슘 카르보네이트, 카올린 및 착색 안료가 있다.
- <43> 본 발명의 방법은 제올라이트 및 제2 금속의 염의 혼합물을 종이 제조에서 사용하는 것을 포함하는데, 여기서 상기 혼합물을 함유하는 수성 조성물은 4 내지 10, 바람직하게는 4 내지 9 범위의 pH에서 사용된다. 전형적으로, 제올라이트, 제2 금속의 염 및 셀룰로스 펄프와 바람직하다면 기타 성분을 함유하고 4 내지 9 범위의 pH를 갖는 슬러리가 제조되고, 슬러리가 시트로 성형되고, 압착 및 건조되고, 원한다면 종래의 공정을 사용하여 전환되어 종이가 제조된다.
- <44> 본 발명에서 사용되는 수성 조성물은, 예를 들면 불투명, 반투명 또는 투명한 치약, 젤, 크림 또는 액체 형태의 치과 조성물일 수 있다. 치과 조성물은 물과 치과 조성물의 기타 통상적인 성분에 더하여 상기한 바와 같은 제올라이트 및 제2 금속의 염을 포함한다. 빈번하게 치과 조성물 중의 제올라이트는 종래 사용되는 물질, 예컨대 실리카, 쇼크 및 수화 알루미늄을 대체할 것이나, 상기 물질 및 기타 통상적인 첨가제, 예컨대 칼슘 포스페이트, 칼슘 피로포스페이트, 히드록시아파타이트, 불용성 메타포스페이트 등이 또한 존재할 수 있다.
- <45> 치과 조성물은, 1중 이상의 계면활성제, 바람직하게는 음이온성, 비이온성, 양쪽성 및 쯔비터이온성 계면활성제 및 이의 혼합물로부터 선택된 것들을 포함할 수 있으며, 이들은 모두 치과 및(또는) 경구 사용에 적합하다. 적합한 음이온성 계면활성제는 비누, 알킬 술페이트, 알킬 에테르 술페이트, 알크아릴 술포네이트, 알카노일 이세티오네이트, 알카노일 타우레이트, 알킬 숙시네이트, 알킬 술포숙시네이트, N-알코일 사르코시네이트, 알킬 포스페이트, 알킬 에테르 포스페이트, 알킬 에테르 카르복실레이트 및 알파-올레핀 술포네이트, 특히 이들의 나트륨, 마그네슘, 암모늄 및 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 염을 포함할 수 있다. 알킬 및 아실기는 일반적으로 8 내지 18개의 탄소원자를 함유하며 포화될 수 있다. 알킬 에테르 술페이트, 알킬 에테르 포스페이트 및 알킬 에테르 카르복실레이트는 분자당 1 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 단위, 그리고 바람직하게는 분자당 2 내지 3개의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합할 수 있는 비이온성 계면활성제는 소르비탄 및 지방산의 폴리글리세롤 에스테르와 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체를 포함한다. 적합한 양쪽성 계면활성제에는 베타인, 예컨대 코카미도프로필 베타인 및 술포 베타인이 있다.
- <46> 치과 조성물은 또한 적합한 공지된 중합체 현탁 또는 증점제, 예컨대 폴리아크릴산, 아크릴산의 공중합체 및 가교결합 중합체, 아크릴산의 소수성 단량체와의 공중합체, 카르복실산 함유 단량체 및 아크릴산 에스테르의 공중

합체, 아크릴산 및 아크릴레이트 에스테르의 가교결합 공중합체, 에틸렌 글리콜의 에스테르 또는 폴리에틸렌 글리콜의 에스테르(예를 들면, 이의 지방산 에스테르), 헤테로폴리사카라이드 고무, 예컨대 잔탄 및 구아 고무, 및 셀룰로스 유도체, 예컨대 나트륨 카르복시메틸 셀룰로스를 혼입할 수 있다.

- <47> 경구 조성물 중에서 통상적으로 볼 수 있는 1종 이상의 기타 성분이 치과 조성물 중에 존재할 수 있으며 이들은 다음을 포함한다: 향미 물질, 예컨대 페퍼민트, 스피어민트; 인공 감미료; 향료 또는 구강 청정제 물질; 진주광택제; 피육시 화합물, 예컨대 과산화수소 또는 퍼아세트산; 유백제; 안료 및 착색제; 보존제; 보습제; 플루오라이드 함유 화합물; 항-우식 및 항-플라크제; 항-타르타르제; 항-과민제; 치료제, 예컨대 아연 시트레이트, 트리클로산 (Triclosan, 예를 들면, 시바 게이지(Ciba Geigy)); 단백질; 효소; 염 및 베이킹 소다.
- <48> 본 발명의 방법은 제올라이트, 상기한 바와 같은 제2 금속의 염 및 물의 혼합물을 상기한 바와 같은 치과 조성물을 제조하는데 사용하는 것을 포함한다. 이들 치과 조성물은 상기 조성물을 제조하는 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 페이스트 및 크립은 종래 기술, 예를 들면 진공하에서 고전단 혼합 시스템을 사용하는 것에 의해 제조될 수 있다.
- <49> 아연 화합물의 공지된 치료적 성질 때문에, 치과 조성물 적용에 있어서는 아연이 본 발명의 방법에 사용하기에 유용한 제2 금속이다.
- <50> 본 발명의 방법은 또한 수성 페인트를 제조하는 데에도 유용하다. 본 발명의 또 하나의 실시태양은,
- <51> (a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트
- <52> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <53> (상기 화학식에서, M은 제1 금속 부분을 나타내고, 상기 제1 금속은 n가를 가지며, x는 알루미늄 원자에 대한 규소 원자의 비를 나타내고, y는 알루미늄 원자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및
- <54> (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 포함하는 수성 페인트를 포함한다.
- <55> 또한 본 발명의 방법은 흡착 공정에서 유용하며 본 발명의 실시태양은 수성 혼합물로부터 물질을 흡착하는 방법을 포함하는데, 여기에서 흡착제는,
- <56> (a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트
- <57> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <58> (상기 화학식에서, M은 제1 금속 부분을 나타내고, 상기 제1 금속은 n가를 가지며, x는 알루미늄 원자에 대한 규소 원자의 비를 나타내고, y는 알루미늄 원자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및
- <59> (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 포함한다.
- <60> 본 발명에 따른 방법은 촉매적 방법일 수 있다. 그러므로 본 발명의 또 하나의 실시태양은,
- <61> (a) 하기 화학식으로 표시되는 결정질 알루미늄실리케이트
- <62> $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- <63> (상기 화학식에서, M은 제1 금속 부분을 나타내고, 상기 제1 금속은 n가를 가지며, x는 알루미늄 원자에 대한 규소 원자의 비를 나타내고, y는 알루미늄 원자에 대한 물 분자의 비를 나타냄), 및
- <64> (b) III족 금속, IV족의 금속 원소, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 구성된 군으로부터 선택된 제2 금속의 염의 혼합물을, 상기 제2 금속의 염이 상기 제1 금속 부분의 약 2.0 내지 약 40중량%를 치환하기에 충분한 양으로 존재하도록 포함하는 수성 혼합물에 의해 촉매 작용되는 방법이다.
- <65> 본 발명에서 사용되는 수성 조성물 내에 존재하는 제올라이트의 양은 관련된 실제 용도에 따라 광범위하게 변화될 수 있다. 세계 조성물(건조 분말) 중에 존재하는 보조제의 양은 보통 20 내지 80중량%이며, 이것은 전체가 제올라이트만으로 구성될 수 있거나 공-보조제가 존재할 수 있다. 따라서 존재하는 제올라이트의 양은 약 5 내

지 약 80중량%, 전형적으로 40중량%까지일 수 있다. 전형적으로, 제올라이트를 함유하는 세제는 세척액에 1 내지 5g/l 범위의 농도로 첨가된다.

<66> 종이는 전형적으로 최종 시트 중에 2 내지 40중량%의 충전제를 함유하며 이것은 본 발명의 방법을 사용하여 제조되는 종이 중의 모든 제올라이트일 수 있다. 전형적으로, 최종 종이는 0.5 내지 20중량%의 제올라이트를 함유할 것이다. 펄프 및 제올라이트의 수성 슬러리 중의 제올라이트의 양은 제조되는 종이의 유형에 따라나, 사용되는 방법은 제올라이트가 기타, 종래의 충전제를 대체한다는 점에서만 종래 방법과 다르다.

<67> 일반적으로 본 발명에서 사용되는 치과 조성물은 수성 조성물이며 빈번하게 약 2 내지 약 20중량%의 제올라이트를 함유할 것이다.

<68> 본 발명에서 사용되는 제올라이트는 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, A형의 제올라이트는 나트륨 알루미늄실리케이트 및 나트륨 실리케이트를 함께 주위 온도 내지 겔을 형성하는 비점 범위의 온도에서 혼합하고, 겔을 보통 70 내지 95°C의 범위의 온도에서 교반하면서 숙성시키고, 이렇게 형성된 결정질 나트륨 알루미늄실리케이트를 분리하고, 일반적으로 10 내지 12.5 범위의 pH에서 세척하고, 건조함으로써 제조될 수 있다. P형 제올라이트는 유사한 방법에 의해 제조될 수 있으나 제올라이트 P형의 형성은 P형 시트를 나트륨 알루미늄실리케이트 및 나트륨 실리케이트 혼합물로의 첨가함으로써 유도된다.

<69> 10 미만의 pH의 수성 환경에서의 제올라이트의 안정화는 1종 이상의 (상기한 바와 같은) 제2 금속의 염 및 제올라이트를 슬러리 형태로 여러 농도에서 혼합함으로써 증명된다. 제조된 슬러리의 pH는 염 농도가 상승됨에 따라 감소되는 것으로 관찰되었다. 놀랍게도, 알루미늄 술피드(약산성 염)의 첨가는 동일한 몰농도에서의 황산과 같은 강산의 첨가보다 슬러리의 pH에 대하여 상당히 더 현저한 효과를 갖는다.

<70> 본 발명을 하기 비제한 실시예에 의해 설명한다.

<71> **실시예 1**

<72> 상이한 양의 염을 5g의 제올라이트 도우실(Doucil, 등록상표) A24 (P-형 제올라이트, 이네오스 실리카스 리미티드(INEOS Silicas Ltd.)로부터 구입)의 일부와 혼합하고 혼합물을 45ml의 물에 슬러리화한 후에 슬러리의 pH를 측정함으로써 염 및 제올라이트 슬러리의 pH에 대한 여러 염의 효과를 측정했다. 결과를 하기 표 1에 기록했다 (염 농도는 제올라이트의 g 당 염의 몰수로서 표현).

표 1

염	농도(몰 x 10 ⁻⁴)	슬러리의 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

<74> 상기 표 1에 나타난 염 용액의 pH에 대한 효과와는 대조적으로, 50mℓ의 물 중의 5g의 도우실(등록상표) A24의 슬러리를 물로 조금씩 1950mℓ의 물을 함유하는 슬러리카지 점진적으로 희석했으며 최종 pH는 10.6인 것으로 밝혀졌다.

<75> 3.2 x 10⁻⁴ 몰의 Al₂(SO₄)₃를 함유하는 슬러리를 3주간 저장했다. 3주 저장 후에, 슬러리를 여과하고, 세척하고, 건조했다. 건조된 생성물을 X-선 분석했는데 제올라이트에 있어서의 유의한 구조적 손상을 검출할 수 없었다.

<76> **실시예 2**

<77> 염을 먼저 물에 용해하고 제올라이트를 염 용액에 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 표 1에 기재된 바와 동일한 농도에서 알루미늄 술페이트를 함유하는 슬러리를 제조했다. 제조된 슬러리의 pH를 측정했는데 표 1에 기재된 바와 동일한 것으로 밝혀졌다.

<78> **실시예 3**

<79> 도우실(등록상표) A24 대신에 제올라이트 4A를 사용하는 것을 제외하고는 알루미늄 술페이트를 사용하여 실시예 1을 반복했다. 제조된 슬러리의 pH 값을 하기 표 2에 기재했다.

표 2

<80>

Al ₂ (SO ₄) ₃ 의 농도(몰 x 10 ⁻⁴)	슬러리의 pH
0	11.2
0.32	9.1
0.79	7.8
1.6	6.5
3.2	5.4

<81> **실시예 4**

<82> 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 세제 조성물은 다음과 같다.

<83> 중량%

<84>	나트륨 선형 알킬벤젠 술포네이트	24.0
<85>	비이온성 계면활성제	2.0
<86>	나트륨 스테아레이트	1.0
<87>	제올라이트(도우실(등록상표) A24)	35.0
<88>	알루미늄 술페이트	5.0
<89>	나트륨 카르보네이트	15.0

