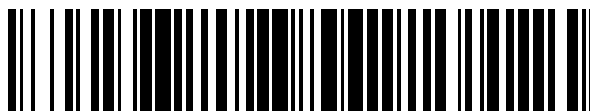


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 828**

51 Int. Cl.:

C01B 33/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2010 E 10001239 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2354091**

54 Título: **Soluciones de silicato estables al almacenamiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2018

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Dusseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BOHLANDER, RALF;
MUCKENFUSS, SILKE y
ZIERVOGEL, RÜDIGER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 660 828 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

Soluciones de silicato estables al almacenamiento

Campo de la invención

5 La invención se refiere a soluciones muy claras filtradas de silicato alcalino (soluciones de vidrio líquido), cuyo punto de solidificación está fuertemente reducido y que a temperaturas por debajo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ son estables al almacenamiento respecto a la turbidez, durante por lo menos un mes.

Estado de la técnica

10 Como se sabe, el experto entiende por vidrio líquido a los silicatos alcalinos (por consiguiente sales alcalinas de ácido silícico) solubles en agua, vidriosos, o sus soluciones acuosas viscosas, solidificados a partir de la masa fundida. En el vidrio líquido hay típicamente 1 a 5 mol de SiO_2 por 1 mol de óxido alcalino (Alc_2O - en el que Alc significa los metales alcalinos litio, sodio y potasio), por lo cual el vidrio líquido de sodio y potasio comúnmente se caracteriza también por el cociente $\%\text{SiO}_2$ a $\%$ de óxido alcalino. Por ello, los vidrios líquidos son químicamente silicatos alcalinos con una relación molar (MV) de SiO_2 a Alc_2O en el intervalo de 0,5 a 8, en el que dentro de esta
15 relación molar se entiende la relación molar de los elementos constituyentes SiO_2 y Alc_2O que conforman el silicato alcalino. Contienen aniones oligoméricos de silicato con cationes de metales alcalinos como iones contrarios.

20 Los vidrios líquidos en estado puro son vidrios incoloros, que con agua a elevada temperatura y presión forman soluciones coloidales claras, que dan reacción alcalina. El vidrio líquido es fabricado corrientemente mediante fusión conjunta de arena de cuarzo con soda o potasa a 1400 a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la que el ácido silícico expelle el CO_2 . El producto fundido solidificado es llevado al mercado sea en estado molido o transformado en una solución acuosa de la concentración deseada. Las soluciones acuosas tienen como ventaja una mayor facilidad de aplicación en una serie de los más diferentes campos de uso técnico.

25 Como conoce el experto, en la fabricación del vidrio líquido en el horno de fusión surge primero un producto fundido de silicato alcalino, el cual en el enfriamiento hasta temperatura ambiente solidifica hasta piezas de vidrio (el denominado vidrio en piezas). Estas piezas de vidrio son disueltas a escala industrial en agua en autoclaves a presión, comúnmente a temperatura ambiente, por ejemplo a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (el denominado proceso de disolución).

De modo alternativo puede disolverse también arena directamente por vía hidrotérmica en lejía cáustica concentrada, en el cual sin embargo sólo pueden obtenerse soluciones con baja MV.

Las soluciones industriales de vidrio líquido contienen comúnmente un contenido de materia sólida de aproximadamente 30 a 60 % en peso.

30 las soluciones acuosas comercializables contienen, independientemente de la ruta de fabricación, pequeñas cantidades de impurezas insolubles en agua que dependen de las materias primas, en las que estas están en suma por debajo de 0,1 % en peso a 0,01 % en peso en las soluciones acuosas comercializables. Estas impurezas conducen a una cierta turbidez, la cual es escasamente visible a los ojos; de acuerdo con investigaciones, las mencionadas soluciones acuosas comercializables exhiben en las mediciones de transparencia de acuerdo con
35 DIN EN ISO 7027 valores en el intervalo de 5 a 40 FNU. Los documentos BE 649 739 A, WO 99/52821 A2 y US 2006/283095 A1 manifiestan procedimientos para la fabricación de soluciones acuosas claras diluidas de silicatos (vidrios líquidos) por medio de filtración fina, los documentos DD 216 914 A1, GB 2 099 412 A y US 4 447 561 A consideran la fabricación de soluciones de vidrio líquido más estables, mediante métodos alternativos, el documento DE 39 38 789 A1 hace alusión a la importancia de la filtración para evitar la turbidez en soluciones de
40 vidrio líquido. Todos los fabricantes líderes, en sus informaciones respecto al almacenamiento y transporte, alertan sobre el peligro de congelación por el contacto con soluciones de vidrio líquido. En la congelación puede ocurrir en algunas circunstancias adicionalmente una mezcla de productos, después de lo cual los productos ya no son útiles para ser regenerados. En general, por ello se aconseja transportar y almacenar las soluciones por encima de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. En tanto sea posible, las estaciones de almacenamiento deberían ser instaladas en edificios de operación
45 calentados o tendrían que estar dotadas, en caso de estar construidas en exteriores, de aislamiento y calentamiento concomitante (información de PQ de internet "Storing Liquid Silicates, Storage Tank Recommendations"; Crosfield Chemicals "Sodium Silicates" ed.1976 1-23 Bulk Storage; Diamond Shamrock "Sodium Silicate Handbook" 1982 p.30). De modo correspondiente, en las fichas de seguridad de todos los fabricantes líderes de vidrio líquido se alerta ante la acción congelante; esto último también independientemente de si se trata de un producto técnico o si
50 es suministrado para aplicaciones especiales en una solución filtrada muy clara. (Ejemplo del fabricante más grande a nivel mundial PQ (Philadelphia Quarz Co.): en las hojas de seguridad para el producto "silicato de sodio N" (calidad técnica) y "N CLEAR" (calidad filtrada especial) -relación molar (MV) de SiO_2 a Alc_2O para ambos productos 3,3 - o "silicato de sodio V gg STAR" (calidad especial "clara brillante" Qualität) - MV 2,5 -se indica $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ como la temperatura de almacenamiento más baja.

Descripción de la invención

Fue objetivo de la presente invención suministrar soluciones acuosas claras de silicatos (soluciones de vidrio líquido) con mejorada estabilidad al almacenamiento. Al respecto, las soluciones de silicato deberían ser estables al almacenamiento, en particular a temperaturas por debajo del punto de congelación del agua, por consiguiente por debajo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Al respecto, en el marco de la presente invención se entiende por estabilidad al almacenamiento, que durante un almacenamiento a menos $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante por lo menos 1 mes (30 días), las soluciones de silicato permanezcan claras y líquidas, de modo que ni ocurran turbideces o separaciones de fases, ni se congelen o solidifiquen parcial o totalmente las soluciones.

Se ha tenido éxito ahora en lograr la mencionada tarea, aunque en el estado de la técnica se alerta frente a almacenamiento de soluciones de silicato bajo condiciones de congelación y concretamente por la razón de que las soluciones de silicato convencionales, bajo estas condiciones solidifican parcial o totalmente o al menos se tornan turbias. Por ello, mediante la presente invención se supera un prejuicio existente.

Es objetivo de la invención primero un procedimiento para la fabricación de soluciones de silicatos (vidrios líquidos) acuosas claras estables contra la formación de turbidez en almacenamiento también a temperaturas inferiores a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante por lo menos 1 mes, que contienen

- 20 a 40 % en peso de SiO_2 ,
- 10 a 30 % en peso de M_2O , en la que M es un catión del grupo de Li^+ , Na^+ , K^+ , NY_4^+ y es un radical alquilo o alquenilo con 1 a 6 átomos de C,

• agua,

en el que

- se coloca previamente una solución de un silicato (vidrio líquido) de la fórmula general $\text{M}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$, en la que M es un catión del grupo de Li^+ , Na^+ , K^+ , NY_4^+ y en la que Y es un radical alquilo o alquenilo con 1 a 6 átomos de C y n es un número en el intervalo de 1 a 5, en el que el contenido de sólidos de las soluciones acuosas de silicato que van a ser usadas para la filtración, es de 40 a 60 % en peso y

- se ejecuta una filtración fina mediante un elemento filtrante estable, a valores de pH de 12 o más, con la condición de que la solución de filtrado exhiba una turbidez de 4 FNU o menos, en la que los valores de FNU son medidos de acuerdo con DIN EN ISO 7027, en el que el elemento filtrante exhibe un tamaño de poro en el intervalo de 1 a $10\text{ }\mu\text{m}$ y se ejecuta la filtración en un intervalo de temperatura de $70\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El denominado valor nefelométrico de turbulencia (en inglés: *nephelometric turbidity unit*, NTU) es una unidad usada en el procesamiento de aguas para mediciones de turbidez en líquidos. Es la unidad de la turbidez de un líquido medida con un nefelómetro (fotómetro de turbidez) calibrado. La unidad NTU más bien corriente en la región de los EEUU. El valor límite para la turbidez en agua para bebida está allí y en la República Federal de Alemania en 1 NTU. En Alemania es corriente la unidad TE/F (unidad de turbidez/formazina) (en la regulación de agua potable de 2001 se usa la unidad NTU). El estándar internacional de turbidez es la sustancia química formazina, que en agua forma partículas de diferente tamaño. Una unidad derivada de NTU en el procesamiento de aguas es FNU (unidad nefelométrica de formazina), la cual es descrita en detalle en el documento DIN EN ISO 7027.

El concepto de FNU (unidades nefelométricas de formazina) es conocido por los expertos. Las mediciones de turbidez necesarias para la determinación de los valores FNU de las soluciones de silicato de acuerdo con la invención son ejecutadas en el marco de la presente invención de acuerdo con el documento DIN EN ISO 7027. Al respecto, las mediciones de turbidez son ejecutadas a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, en las que se investigan las soluciones acuosas de silicato como tales, por consiguiente en la concentración en la cual están presentes después de la ejecución de la etapa de filtración de acuerdo con la invención - el intervalo de concentración dentro del cual se miden los valores FNU, es el intervalo de concentración de soluciones técnicas de vidrio líquido que exhiben comúnmente un contenido de sólidos en el intervalo de 30 a 60 % en peso, en la que el intervalo preferido está 35 a 55 % en peso. Por ello no se ejecuta una normalización de la medición a una concentración determinada, puesto que las soluciones de silicato son más turbias por dilución con agua.

Los elementos de filtración que van a ser usados en la filtración fina - denominada a continuación brevemente también como filtración - son elegidos de modo que la solución de filtración exhibe una turbidez de 4 FNU o menos, de acuerdo con DIN EN ISO 7027.

Los elementos del filtro tienen que ser tan resistentes a los álcalis, que a valores de pH de 12 o más son estables,

5 es decir bajo las condiciones altamente alcalinas dadas por ellos, pueden ser operados sin desintegración. Son ejemplos de elementos filtrantes adecuados las placas de filtros de fibras de polímeros orgánicos ABS (copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno), ECTFE (copolímero de etileno clorotrifluoroetileno), PE (polietileno), PES (polietersulfona), PP (polipropileno), PFA (copolímero de perfluoralcoxi), PS (poliestireno) y PVDF (fluoruro de polivinilideno), celulosa o de acero inoxidable.

Los elementos filtrantes exhiben preferiblemente un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 10 μm (1 μm = 1 micrómetro). Preferiblemente es válida la condición según la cual la solución de filtrado exhibe una turbidez de 2 FNU o menos y en particular de 1 FNU o menos.

10 Preferiblemente la filtración es ejecutada bajo presión. Al respecto, se prefiere un intervalo de presión superior a 1 bar a 10 bar y en particular 2 a 8 bar. La filtración es ejecutada en un intervalo de temperatura de 70 a 90 °C. Debido a ello se alcanza mediante reducción de la viscosidad inducida por la temperatura de la solución que va a ser filtrada, una rata de filtración particularmente buena sin que tenga que trabajarse con excesiva evaporación de agua del filtrado; dentro de este intervalo de temperatura, se prefiere de modo muy particular un valor de aproximadamente 80 °C.

15 El contenido de sólidos de las soluciones acuosas de silicato de acuerdo con la invención que van a ser usadas para la filtración es 40-60 % en peso. Al respecto, se prefieren las soluciones técnicas de silicato.

En una forma de realización, la relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ está en el intervalo de 0,5 a 8, preferiblemente 1 a 4 y en particular 1,6 a 2,7.

20 Las soluciones de silicato muy claras disponibles según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usadas en los más diversos campos de aplicación. Son ejemplos de ellos: limpiadores, agentes de recubrimiento protectores contra el fuego, agentes de envoltura para pigmentos, adhesivos inorgánicos o solución de materias primas para la fabricación de otros silicatos (insolubles).

25 Las soluciones convencionales de silicato, en particular soluciones técnicas de silicato, que ciertamente representan composiciones complejas, son modificadas en su composición mediante el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente. Se diría que a primera vista estas modificaciones parecen sólo menores, pero se trata sin embargo en la práctica de otras composiciones, lo cual se muestra indirectamente en un mejorado efecto técnico abrupto, es decir la estabilidad al almacenamiento a temperaturas por debajo de -10 °C.

30 En consecuencia otro objeto de la invención son soluciones acuosas de silicatos (vidrios líquidos) claras, también estables al almacenamiento respecto a la turbidez, a temperaturas por debajo de -10 °C durante por lo menos 1 mes, que contienen

- 20 a 40 % en peso de SiO_2 ,
- 10 a 30 % en peso de M_2O , en la que M es un catión del grupo de Li^+ , Na^+ , K^+ , NY_4^+ y Y es un radical alquilo o alquenilo con 1 a 6 átomos de C,
- agua,

35 en las que estas soluciones son obtenibles mediante

- colocación previa de una solución acuosa de un silicato (vidrio líquido) de la fórmula general $\text{M}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$, en la que M es un catión del grupo de Li^+ , Na^+ , K^+ , NY_4^+ y en la que Y es un radical alquilo o alquenilo con 1 a 6 átomos de C y n es un número en el intervalo de 1 a 5, en la que el contenido de sólidos de las soluciones acuosas de silicato que van a ser usadas para la filtración es de 40 a 60 % en peso y

40 • ejecución de una filtración fina a través de un elemento de filtración estable a valores de pH de 12 o más, teniendo como condición que la solución de filtración exhibe una turbidez de 4 FNU o menos, en la que se miden los valores FNU de acuerdo con DIN EN ISO 7027, en la que el elemento de filtración exhibe un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 10 μm y la filtración es ejecutada en un intervalo de temperatura de 70-90 °C.

Ejemplos

45 Abreviaturas:

Agua VE = agua totalmente desmineralizada

PTFE = Politetrafluoroetileno

PP = Polipropileno

ES 2 660 828 T3

FS = contenido de sólidos (en % en peso) del vidrio líquido alcalino

MV = relación molar de SiO₂ a óxido alcalino del vidrio líquido de sodio o potasio usado

T = temperatura de filtración (in °C)

FH = agente filtrante

5 FP-P = tamaño de poro de la placa de filtro (en µm)

FP-M = material de la placa de filtro

TR antes = turbidez en FNU (de acuerdo con DIN EN ISO 7027) antes de la filtración

TR después = turbidez en FNU (de acuerdo con DIN EN ISO 7027) después de la filtración

GT antes = temperatura de congelación (en °C) antes de la filtración

10 GT después = temperatura de congelación (en °C) después de la filtración

Ejemplos

15 En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se colocaron previamente soluciones técnicas de vidrio líquido y se llevaron a una temperatura elevada. Se filtraron las soluciones a través de un filtro a presión de acero inoxidable Sartorius de 100ml con diferentes placas de filtro (FP) o agentes filtrantes (FH). Con un fotómetro de turbidez HACH Lange 2100 en la luz dispersa, se determinó la turbidez/brillo de las soluciones antes y después de la filtración. La solución de materia prima y el filtrado generado fueron enfriados con cadencia mensual en etapas de 5 °C hasta la solidificación de la solución.

En las siguientes tablas 1 y 2 se compilan los datos de las series de ensayos ejecutados. Los ensayos V1 a V6 son ensayos de comparación. Los ensayos B1 a B6 son ensayos de acuerdo con la invención.

20 Tabla 1

	V1	V2	V3	B1	B2	B3
Vidrio líquido	Sodio	Sodio	Sodio	Sodio	Sodio	Sodio
MV	3	2	1,7	2	2	2
FS	40	45	45	45	45	45
T	80	70	60	70	70	70
FH	Perlita	Arena	Arena	sin	sin	sin
FP-P	100	100	100	5	2	1
FP-M	Acero	Acero	Celulosa	Celulosa	Polisulfona	PTFE
TR antes	40	60	60	60	60	60
TR después	20	30	40	4	1	0,5
GT antes	0	-2	-4	-2	-2	-2
GT después	-1	-3	-5	-12	-14	-16

Tabla 2

	V4	V5	V6	B4	B5	B6
Vidrio líquido	Potasio	Potasio	Potasio	Potasio	Potasio	Potasio
MV	3	2,4	2,4	2,4	2,4	1,6
FS	40	45	45	45	45	50
T	80	90	90	90	70	80

ES 2 660 828 T3

	V4	V5	V6	B4	B5	B6
FH	Perlita	Arena	Celulose	sin	sin	sin
FP-P	100	100	100	5	2	1
FP-M	Acero	Acero	Acero	Polisulfona	PP	Polietersulfona
TR antes	50	60	60	60	60	50
TR después	15	30	14	0,8	0,8	0,7
GT antes	0	-3	-3-	-3	-3	-3
GT después	-5	-4	-5	-22	-24	-29

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de soluciones acuosas de silicatos (vidrios líquidos) claras, también estables al almacenamiento respecto a la turbidez, a temperaturas por debajo de - 10 °C durante por lo menos 1 mes, que contienen
- 5
- 20 a 40 % en peso de SiO₂,
 - 10 a 30 % en peso de M₂O, en la que M es un catión del grupo de Li⁺, Na⁺, K⁺, NY₄⁺ y Y es un radical alquilo o alqueno con 1 a 6 átomos de C,
 - agua
- en el que
- 10
- se coloca previamente una solución acuosa de un silicato (vidrio líquido) de la fórmula general M₂O x nSiO₂, en la que M es un catión del grupo de Li⁺, Na⁺, K⁺, NY₄⁺ y en la que Y es un radical alquilo o alqueno con 1 a 6 átomos de C y n es un número en el intervalo de 1 a 5, en la que el contenido de sólidos de las soluciones acuosas de silicato que van a ser usadas para la filtración es de 40 a 60 % en peso y
 - se ejecuta una filtración fina a través de un elemento de filtración estable a valores de pH de 12 o más, teniendo como condición que la solución de filtración exhibe una turbidez de 4 FNU o menos, en la que se miden los valores FNU de acuerdo con DIN EN ISO 7027, en la que el elemento de filtración exhibe un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 10 µm y la filtración es ejecutada en un intervalo de temperatura de 70-90 °C.
- 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que M es un catión del grupo de Li⁺, Na⁺, K⁺.
- 20
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que M es el catión Na⁺ y el silicato de sodio usado en la reacción tiene la fórmula Na₂O x nSiO₂, en la que n es un número en el intervalo 1,6 a 2,8.
4. Soluciones acuosas de silicatos (vidrios líquidos) claras, también estables al almacenamiento respecto a la turbidez a temperaturas por debajo de - 10 °C por lo menos 1 mes, que contienen
- 25
- 20 a 40 % en peso de SiO₂,
 - 10 a 30 % en peso M₂O, en la que M es un catión del grupo de Li⁺, Na⁺, K⁺, NY₄⁺ y Y es un radical alquilo o alqueno con 1 a 6 átomos de C,
 - agua,
- en las que estas soluciones son obtenibles mediante
- 30
- colocación previa de una solución acuosa de un silicato (vidrio líquido) de la fórmula general M₂O x nSiO₂, en la que M es un catión del grupo de Li⁺, Na⁺, K⁺, NY₄⁺ y en la que Y es un radical alquilo o alqueno con 1 a 6 átomos de C y n es un número en el intervalo de 1 a 5, en la que el contenido de sólidos de las soluciones acuosas de silicato que van a ser usadas para la filtración es de 40 a 60 % en peso y
 - se ejecuta una filtración fina a través de un elemento de filtración estable a valores de pH de 12 o más, teniendo como condición que la solución de filtración exhibe una turbidez de 4 FNU o menos, en la que se miden los valores FNU de acuerdo con DIN EN ISO 7027, en la que el elemento de filtración exhibe un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 10 µm y la filtración es ejecutada en un intervalo de temperatura de 70-90 °C.
- 35