(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. April 2011 (14.04.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/042132 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/005961

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. September 2010 (28.09.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
EP09012553 5. Oktober 2009 (05.10.2009) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BOHLANDER, Ralf** [DE/DE]; Schildsheiderstr. 123a, 40699 Erkrath (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH**; Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2011/042132 A1

(54) Title: ALUMINIUM-CONTAINING WATERGLASS SOLUTIONS

(54) Bezeichnung : ALUMINIUM-HALTIGE WASSERGLASLÖSUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing clear aqueous solutions of silicates, remaining stable at 20°C on storage for at least 6 months, containing 20% to 40% by weight SiO_2, 10% to 20% by weight M_2O, where M is a cation from the group consisting of Li^+, Na^+, K^+ and $NY4^+$ and Y is an alkyl or alkenyl radical having 1 to 6 C atoms, 0.5% to 6% by weight Al_2O_3 and 100% by weight water, by introducing an aqueous solution of a silicate of the general formula M_2O x $nSiO_2$, in which M is a cation from the group consisting of Li^+, Na^+, K^+ and $NY4^+$, and where Y is an alkyl or alkenyl radical having 1 to 6 C atoms, and n is a number in the range from 1 to 5, and metering in an aluminium compound in such a way that the viscosity of the reaction mixture remains below 10 000 mPas, and the reaction being carried out in a temperature range from 20 to 140°C, with the proviso that, following the metered addition of the total amount of the aluminium compound, the reaction mixture is cooled to room temperature as soon as the reaction mixture is clear.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung klarer, bei 20°C mindestens 6 Monate lagerstabiler, wässriger Lösungen von Silikaten enthaltend 20 bis 40 Gew.-% SiO_2, 10 bis 20 Gew.-% M_2O, wobei M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, $NY4^+$ ist und Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, 0,5 bis 6 Gew.-% Al_2O_3 und 100 Gew.-% Wasser, wobei man eine wässrige Lösung eines Silikates der allgemeinen Formel M_2O x $nSiO_2$, worin M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, $NY4^+$ ist und wobei Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C- Atomen und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeutet, vorlegt und eine Aluminiumverbindung derart zudosiert, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 10.000 mPas bleibt und wobei man die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20 bis 140 °C durchführt, mit der Maßgabe, dass man die Reaktionsmischung nach Zudosierung der Gesamtmenge der Aluminiumverbindung auf Raumtemperatur abkühlt, sobald die Reaktionsmischung klar ist.

„Aluminium-haltige Wasserglaslösungen“

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft klare langfristig lagerstabile Lösungen von Alkalisilikaten (Wassergläsern) mit einem Aluminiumgehalt von mindestens 0,5% sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Lösungen.

Stand der Technik

Unter Wasserglas versteht der Fachmann bekanntlich aus dem Schmelzfluß erstarrte, glasige, wasserlösliche Alkalisilikate (also Alkalisalze von Kieselsäuren) oder deren viskose wässrige Lösungen. Beim Wasserglas kommen typischerweise 1 bis 5 mol SiO_2 auf 1 mol Alkalioxid (Alk_2O – wobei Alk die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium bedeutet), weshalb die Natron- und Kaliwassergläser üblicherweise auch durch den Quotienten %SiO_2 zu %Alkalioxid charakterisiert werden. Wassergläser sind mithin chemisch Alkalisilikate mit einem Molverhältnis (MV) SiO_2 zu Alk_2O im Bereich von 1 bis 5, wobei unter diesem Molverhältnis das Molverhältnis der das Alkalisilikat konstituierenden Bausteine SiO_2 und Alk_2O zu verstehen ist. Sie enthalten oligomere Silikatanionen mit Alkalimetallkationen als Gegenionen.

Wassergläser sind in reinem Zustand farblose Gläser, die mit Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck kolloidale klare, alkalisch reagierende Lösungen bilden. Wasserglas wird üblicherweise durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Soda oder Pottasche bei 1400 bis 1500 °C hergestellt, wobei die Kieselsäure das CO2 austreibt. Die erstarrte Schmelze wird entweder in gemahlenem Zustand in den Handel gebracht oder in eine wässrige Lösung gewünschter Konzentration überführt. Wässrige Lösungen haben den Vorteil besserer Applizierbarkeit in einer Reihe unterschiedlicher anwendungstechnischer Felder.

Flüssige Wasserglaslösungen, d.h. wässrige Lösungen von Alkalisilikaten, werden großtechnisch aus festem Alkalisilikat-Stückenglas durch deren Druckverlösung in

Autoklaven in Wasser hergestellt. Alternativ kann Sand auch direkt hydrothermal in konzentrierter Alkalilauge gelöst werden, wobei jedoch nur Lösungen mit geringerem MV erhalten werden können.

Wie dem Fachmann bekannt, entsteht bei der Herstellung von Wasserglas im Schmelzofen zunächst eine Schmelze aus Alkalisilikat, welche beim Abkühlen auf Raumtemperatur zu Glasstücken (sogenanntes Stückenglas) erstarrt. Diese Glasstücke werden technisch in Druckautoklaven in Wasser gelöst, üblicherweise bei erhöhter Temperatur, etwa bei ca. 120°C (sogenannter Löseprozess). Technische Wasserglaslösungen enthalten üblicherweise einen Feststoffanteil von ca. 30 bis 50% Gew.-%.

Zur Herstellung technischer Wassergläser wird mangels mengenmäßiger Verfügbarkeit in der Regel kein Reinstquartz als SiO_2-Rohstoffquelle eingesetzt, sondern Sand, daher enthalten Wasserglaslösungen technischer Qualität üblicherweise bestimmte Metalle im Spurenbereich. Marktgängige Wasserglaslösungen enthalten daher unabhängig vom Herstellweg Rohstoff-bedingt metallische Verunreinigungen, wobei diese bei klaren, lagerstabilen wässrigen Lösungen in Summe unterhalb von 0,3% und beim Aluminium unterhalb von 0,2% - meist deutlich darunter – liegen; wie üblich sind diese %-Angaben als Gew.-% des entsprechenden Metalloxides bezogen auf die gesamte wässrige Lösung des Alkalisilikates zu verstehen. Der Grund, warum der Gehalt an „metallischen Verunreinigungen“ in Wassergläsern nur derart gering ist, ist darin zu sehen, dass nur „reine“ Alkalisilikate wasserlöslich sind, jedoch bereits sehr geringe Anteile 2- oder 3-wertiger Metallkationen wasserunlösliche Verbindungen bilden. Da unlösliche Anteile wegen deren Separationsneigung bei fast allen Anwendungen stören, werden sie in der Technik durch Sedimentation, Zentrifugation oder Filtration abseperiert, um klar durchsichtige lagerstabile Wasserglaslösungen zu erhalten.

Es ist ferner allgemein bekannt, dass Wasserglaslösungen sehr empfindlich schon auf Zugabe geringer Mengen von Aluminium-haltigen Lösungen reagieren, zumeist durch

sofortige Vergelung und zeitverzögerte Ausfällung von Feststoffen. Somit besteht eine prinzipielle Schwierigkeit, wenn man den Gehalt von Wasserglaslösungen an Aluminium auf einen Wert oberhalb von etwa 0,2-0,3% (Gew.-% Al_2O_3 bezogen auf die gesamte wässrige Lösung des Alkalisilikates) einstellen möchte. Dies wurde in eigenen Untersuchungen der Anmelderin bestätigt. Dabei hat die Anmelderin festgestellt, dass auch der Versuch einer Direktsynthese von klaren wässrigen Alkalisilikatlösungen mit höherem Aluminiumgehalt aus den kostengünstigen Rohstoffen Sand, NaOH und einer Aluminiumquelle über den hydrothermalen Herstellweg scheitert.

Mischungen von Wasserglaslösungen mit Aluminatlösungen werden großtechnisch eingesetzt, um Aluminosilikate als amorphe Molekularsiebe oder kristalliner Zeolite herzustellen. Dies beleuchtet aus anderer Perspektive die genannte Schwierigkeit, klare Wasserglaslösungen mit erhöhtem Aluminiumgehalt herzustellen. Denn wie Untersuchungen der Anmelderin bestätigt haben führt das Zusammengeben von Wasserglaslösungen mit Aluminatlösungen zu Ausfällung bzw. Kristallisation, wobei die Flüssigphase an Aluminium abgereichert wird, so dass nach beendeter Ausfällung eine Alkalisilikatlösung fast ohne Al-gehalt als Mutterlauge überbleibt.

Mitra, Transaction Ind.Ceram.Soc, Vol XXXI 1972, S.31ff beschreibt Alk/Si/Al-Variationen in weiten Bereichen, Verdünnungen und Temperaturen im Bereich von 0-95°C, jedoch mit dem Ergebnis, dass alle Mischungen vergelen oder nach spätestens 24 Stunden trübe werden.

Ueda indiziert in American Mineralogist, V64, 1979, S172ff, dass es auch klare Lösungen von Aluminaten in Wasserglaslösungen geben kann, allerdings mit der Einschränkung, dass dies nur bei Al_2O_3/SiO_2-Verhältnissen im Bereich von 1:70 bis 1:320 möglich ist, was für eine gängige Wasserglaslösung mit einem Alkalisilikat-Feststoffgehalt von 40 Gew.-% rechnerisch bedeutet, dass Al_2O_3 nur maximal mit 0,4 Gew.-% enthalten sein kann. Dieser Stand der Technik bestätigt also den Fachmann in der ihn bekannten Tatsache, dass es extrem schwierig ist, klare langfristig lagerstabile

und nicht vergelende wässrige Lösungen von Alkalisilikaten (Wassergläsern) mit einem merklichen Aluminiumgehalt herzustellen und deutet allenfalls an, dass es möglich sein könnte, solche Lösungen mit einem maximalen Aluminiumgehalt von 0,4 Gew.-% herzustellen.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, klare wässrige Lösungen von Silikaten (Wassergläsern) mit einem Aluminiumgehalt von mindestens 0,5 Gew.-% (Gew.-% Al_2O_3 bezogen auf die gesamte wässrige Lösung des Silikates) bereitzustellen. Die Lösungen sollten lagerstabil über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten bei 20 °C sein, d.h. innerhalb dieses Zeitraumes klar bleiben und nicht vergelen bzw. zu Ausfällungen führen.

Der Anmelderin ist es nun gelungen, die genannte Aufgabenstellung zu lösen, obwohl der Stand der Technik dies als außerordentlich schwierig, wenn nicht praktisch unmöglich nahe legt.

Gegenstand der Erfindung ist zunächst ein Verfahren zur Herstellung klarer, bei 20 °C mindestens 6 Monate lagerstabiler, wässriger Lösungen von Silikaten (Wassergläsern) enthaltend

- 20 bis 40 Gew.-% SiO_2,
- 10 bis 20 Gew.-% M_2O, wobei M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet,
- 0,5 bis 6 Gew.-% Al_2O_3 und
- Wasser,

wobei man

- eine wässrige Lösung eines Silikates (Wasserglas) der allgemeinen Formel M_2O x $nSiO_2$, worin M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und wobei Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeutet, vorlegt und

- eine Aluminiumverbindung derart zudosiert, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 10.000 mPas bleibt und wobei man die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20 bis 140 °C durchführt,
- mit der Maßgabe, dass man die Reaktionsmischung nach Zudosierung der Gesamtmenge der Aluminiumverbindung auf Raumtemperatur abkühlt, sobald die Reaktionsmischung klar ist.

Die Viskositätsangabe wird dabei unter Reaktionsbedingungen und Reaktionstemperatur nach ISO 12058-1gemessen.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter Rühren durchgeführt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Al-haltigen Silikatlösungen werden vorzugsweise auf eine Viskosität von mindestens 100 mPas und insbesondere eine Viskosität im Bereich von 100 bis 1.000 mPas eingestellt (bei diesen Angaben ist jeweils die Viskosität der Silikatlösungen als solche bei 20 °C gemeint, gemessen nach der Methode gemäß ISO 12058-1). Die Einstellung der Viskosität geschieht dabei im Wesentlichen durch die Wahl der Konzentrationen der Reaktanden.

Das erfindungsgemäße Verfahren garantiert, dass die erhaltenen wässrigen Aluminium-haltigen Silikatlösungen trotz ihres hohen Aluminiumgehaltes einkomponentig und klar sind, nicht vergelen und klar bleiben und keinen Bodensatz bilden und dies über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten bei 20 °C, was eine ganz ausgezeichnete Lagerstabilität bedeutet. Dies ist angesichts des geschilderten Standes der Technik als außerordentlich überraschend anzusehen.

Besonders bevorzugt ist es, die Reaktion in einem Temperaturbereich von 50 bis 110°C und insbesondere von 60 bis 80°C durchzuführen. Gerade der Temperaturbereich von 60 bis 80°C garantiert besonders langfristig lagerstabile Silikatlösungen.

Wie ausgeführt sieht das erfindungsgemäße Verfahren als kritischen Schritt vor, eine

wässrige Lösung eines wie oben definierten Silikates (Wasserglas) vorzulegen und eine Aluminiumverbindung derart zuzudosieren, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 10.000 mPas bleibt. Hierdurch wird ausgedrückt, dass die Geschwindigkeit der Zugabe der Aluminiumquelle ein sehr wichtiger Parameter ist. Gibt man nämlich die Aluminiumquelle zu schnell zu mit der Folge, dass die Viskosität der Reaktionsmischung den angegebenen Wert übersteigt, so erhält man keine klaren und langfristig lagerstabilen Lösungen. Die Aluminiumquelle darf also gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren nur so schnell zudosiert werden, dass die Viskosität der Reaktionsmischung ständig unterhalb von 10.000 mPas bleibt. Vorzugsweise dosiert man die Aluminiumquelle mit einer solchen Geschwindigkeit zu, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 1.000 mPas bleibt.

Die Natur der einzusetzenden Silikate (Wassergläser) ist an sich nicht kritisch. Vorzugsweise setzt man Alkalisilikate ein, also solche Verbindungen M_2O x $nSiO_2$, bei denen M für ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+ oder K^+ steht und wobei n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 ist. Vorzugsweise setzt man dabei solche Alkalisilikate ein, die ein n im Bereich von 1 bis 3 und insbesondere von 1,6 bis 2,8 liegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, Natriumsilikat einzusetzen.

Die Aluminiumquelle ist an sich nicht kritisch. Vorzugsweise setzt man ionische Aluminiumverbindungen und insbesondere anorganische Aluminiumsalze als Aluminiumquelle (oben als „Aluminiumverbindungen“ bezeichnet) ein. Beispiel hierfür sind Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Natriumaluminiumdioxid oder Alaune.

Aluminiumhydroxid ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz besonders als Aluminiumquelle bevorzugt. Es kann einerseits in fester Form eingesetzt werden, wobei dann gilt, dass es in feinverteilter Form vorliegen muss und zwar mit einer Korngrösse unterhalb von 1µm.

Vorzugsweise wird es jedoch in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt (Aluminat-

Lösung). Dabei setzt man insbesondere Aluminatlösungen mit einem Aluminiumgehalt im Bereich von 10 bis 22 % ein (%-Angabe bedeutet Gew.-% Al_2O_3 bezogen auf die Gesamtheit der wässrigen Aluminatlösung).

Wie oben ausgeführt kühlt man die Reaktionsmischung nach Zudosierung der Gesamtmenge der Aluminiumverbindung auf Raumtemperatur (worunter hier ein Temperaturbereich von 5 bis 30 °C und insbesondere 20 bis 25 °C verstanden wird) ab, sobald sie Reaktionsmischung klar ist. Dies ist ein wichtiges Merkmal für den Erfolg des Verfahrens. In der Praxis bedeutet dies, dass während der Zugabe der Aluminiumquelle zur vorgelegten Wasserglaslösung in aller Regel eine Trübung der Reaktionsmischung auftritt. Sobald die gesamte Menge der Aluminiumverbindung zudosiert ist, ist es wichtig, die Reaktionsmischung optisch daraufhin zu prüfen (Sichtkontrolle), wann sie klar wird. Sobald sie klar wird, leitet man die Abkühlung ein. Der Zeitpunkt, wann die Reaktionsmischung klar wird kann von der Geschwindigkeit der Zudosierung der Aluminiumquelle und der Reaktionstemperatur abhängen. Sollte er nicht mit dem Ende der Zugabe der Aluminiumquelle oder kurz darauf erfolgen, so wird die Reaktionsmischung einfach bei der bisherigen Reaktionstemperatur weiter gerührt, bis sie klar wird, danach wird abgekühlt.

Vorzugsweise erfolgt die Abkühlung der Reaktionsmischung – wie angegeben nach vollständiger Zugabe der Aluminiumquelle – unmittelbar nachdem sie klar geworden ist.

In einer Ausführungsform enthalten die wässrigen Lösungen von Silikaten (Wassergläsern)

- 25 bis 35 Gew.-% SiO_2,
- 12 bis 16 Gew.-% Alk_2O, wobei Alk Lithium, Natrium oder Kalium bedeutet, und
- 0,5 bis 3 Gew.-% Al_2O_3.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die wässrigen Lösungen von Silikaten (Wassergläsern)

- 25 bis 35 Gew.-% SiO_2,
- 12 bis 16 Gew.-% Alk_2O, wobei Alk Lithium, Natrium oder Kalium bedeutet, und
- 1,0 bis 2,5 Gew.-% Al_2O_3.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Al-haltigen wässrigen Lösungen von Silikaten (Wassergläsern) beträgt vorzugsweise 25-50 Gew.-% und insbesondere 35-45 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind zunächst klare, bei 20 °C mindestens 6 Monate lagerstabile, wässrige Lösungen von Silikaten (Wassergläsern) enthaltend

- 20 bis 40 Gew.-% SiO_2,
- 10 bis 20 Gew.-% M_2O, wobei M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet,
- 0,5 bis 6 Gew.-% Al_2O_3 und
- Wasser,

wobei diese Lösungen erhältlich sind, indem man

- eine wässrige Lösung eines Silikates (Wasserglas) der allgemeinen Formel M_2O x $nSiO_2$, worin M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und wobei Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeutet, vorlegt und
- eine Aluminiumverbindung derart zudosiert, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 10.000 mPas bleibt und wobei man die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20 bis 140 °C durchführt,
- mit der Maßgabe, dass man die Reaktionsmischung nach Zudosierung der Gesamtmenge der Aluminiumverbindung auf Raumtemperatur abkühlt, sobald sie Reaktionsmischung klar ist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Al-haltigen Silikatlösungen können in den unterschiedlichsten Anwendungsfeldern verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Brandschutzbeschichtungsmittel, Hilfsmittel zur Agglomeration,

Umhüllungsmittel für Pigmente, anorganische Kleber.

Beispiele

Abkürzungen:

VE-Wasser = vollentsalztes Wasser

FS = Feststoffgehalt

GV = Gewichtsverhältnis SiO_2 / Alkalioxid bei Alkaliwassergläsern

Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel 1:

In eine 500ml Edelstahl Druckbombe wurden 400g Natronwasserglas 60 (46% FS, GV=2) (Fa Cognis) vorgelegt, mit einem Magnetfischrührer gerührt, und in die Rührthrombe 10g Aluminiumhydroxid KB30 (Fa Alcoa) eingestreut. Druckdicht verschlossen wurde auf einer Heizplatte auf 120°C erhitzt. Nach Erreichen von 120°C wurde sofort wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und die leicht opaque Lösung über ein 50µ Sieb zu einer klar transparenten Lösung abfiltriert.

Analytik: 30% SiO_2 14,5% Na_2O 1,3% Al_2O_3

Beispiel 2:

In einen Erlenmeyerkolben wurden 200g Natronwasserglas 48/50 (45% FS, GV=2,7) (Fa Cognis) mit 30g Natronlauge 50% (Fluka) mit einem Magnetfischrührer zu einer klaren schlierenfreien Lösung vermischt. In die Rührthrombe wurden 7g feinteiliges Aluminiumhydroxid (Apyral 200SM, Fa Nabaltec) eingestreut. Mit einer Heizplatte wurde die weiß trübe Mischung auf 100°C/Rückfluß erhitzt. Innerhalb einer halben Stunde entstand eine fast transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 50µ Sieb abfiltriert.

Analytik: 28% SiO_2 15% Na_2O 1,8% Al_2O_3

Beispiel 3:

In einen Erlenmeyerkolben wurden 135g Portil A (Natronwasserglaspulver 80% FS, GV=2) (Fa. Cognis) und 100 ml VE-Wasser mit einem Magnetfischrührer zu einer Suspension vermischt. In die Rührthrombe wurden 4g feinteiliges Aluminiumhydroxid (Apyral 200SM, Fa Nabaltec) eingestreut. Mit einer Heizplatte wurde die weiß trübe Mischung auf 100°C/Rückfluß erhitzt. Innerhalb einer halben Stunde entstand eine fast transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 50µ Sieb abfiltriert.

Analytik:31% SiO_2 15,5% Na_2O 1% Al_2O_3

Beispiel 4:

In einen Erlenmeyerkolben wurden 200g Natronwasserglas 48/50 (45% FS, GV=2,7) (Fa Cognis) mit 30g Natronlauge 50% (Fluka) mit einem Magnetfischrührer zu einer klaren schlierenfreien Lösung vermischt und auf 40°C erwärmt. In die Rührthrombe wurden 50g Natriumaluminatlösung (Gecedral, Fa Giulini) innerhalb einer Stunde eingetropft. Die wegen Gelpartikeln trübe Mischung wurde auf 80°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde entstand eine transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 50µ Sieb abfiltriert.

Analytik: 28% SiO_2 15,5% Na_2O 4% Al_2O_3

Beispiel 5:

In einen Erlenmeyerkolben wurden 200g Natronwasserglas 50/52 (48% FS, GV=2,4) (Fa Cognis) vorgelegt und eine 40g Soda-Wasser-Mischung (50%FS, Fa. Solvay) zugetropft und mit einem Magnetfischrührer vermischt und auf 50°C erwärmt. In die Rührthrombe wurden 26g Natriumaluminatlösung (38%, Fa Nordisk) innerhalb einer Stunde eingetropft. Dann wurde auf 80°C erhitzt. Innerhalb von 15 Minuten entstand eine transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 50µ Sieb abfiltriert.

Analytik: 28% SiO_2 12,5% Na_2O 2% Al_2O_3

Beispiel 6:

In einen Erlenmeyerkolben wurden 170g Natronwasserglas 50/52 (48% FS, GV=2,4) (Fa Cognis) mit 30g Kaliwasserglas 54 (52% FS, GV 1,42) mit einem Magnetfischrührer zu einer klaren schlierenfreien Lösung vermischt und auf 40°C erwärmt. In die Rührthrombe wurden 22g Natriumaluminatlösung (Gecedral , Fa Giulini) innerhalb einer Stunde eingetropft. Die wegen Gelpartikeln trübe Mischung wurde auf 80°C erhitzt. Innerhalb einer halben Stunde entstand eine transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 50µ Sieb abfiltriert.

Analytik: 30% SiO_2 10,5% Na_2O 3% K_2O 1,9% Al_2O_3

Beispiel 7:

In einem Becherglas wurden 30g Natriumaluminatlösung (alumin10; Fa. Remondis) und 20g Wasser vorgelegt mit einem Metallblattrührer gerührt auf 40°C erhitzt. Innerhalb 30 Minuten wurden 200g Natronwasserglas 54/56 (55% FS, GV 2,05) eingetropft. Die Mischung wurde auf 80°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde entstand eine transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 10µ Filter abfiltriert.

Analytik: 30,5% SiO_2 16% Na_2O 2,6% Al_2O_3

Beispiel 8:

In einen Erlenmeyerkolben wurden in 75g VE-Wasser, 90g Natronlauge 50% (Fluka), 5,5g Lithiumhydroxid-hydrat (Fa. FMC) und 80g Köstrosolid 0403 (gefällte Kieselsäure, Fa Köstritz) mit einem Magnetfischrührer zu einer Suspension vermischt. In die Rührthrombe wurden 8g feinteiliges Aluminiumhydroxid (Apyral 200SM, Fa Nabaltec) eingestreut. Mit einer Heizplatte wurde die weiß trübe Mischung auf 100°C unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb einer halben Stunde entstand eine fast transparente Mischung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über ein 50µ Sieb abfiltriert.

Analytik: 30% SiO_2 14% Na_2O 1,5% Li_2O 2,6% Al_2O_3

Alle hergestellten Lösungen der Fallbeispiele bleiben bei Raumtemperaturlagerung stabil, ohne Separation oder Kristallisation.

Vergleichsbeispiele

Die beiden nachfolgenden Vergleichsbeispiele V4-1 und V4-2 dienen dem Vergleich zum obigen erfindungsgemäßen Beispiel 4:

Vergleichsbeispiel V4-1

In einen Erlenmeyerkolben wurden 200g Natronwasserglas 48/50 (45% FS, GV= 2,7) (Fa. Cognis) mit 30g Natronlauge 50% (Fluka) mit einem Magnetfischrührer zu einer klaren schlierenfreien Lösung vermischt und auf 90°C erwärmt. In die Rührthrombe wurden 50g Natriumaluminatlösung (Gecedral , Fa Giulini) innerhalb einer Stunde eingetropft. Die trübe Mischung wurde für 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Die Trübung der Mischung wandelte sich nicht in Richtung klar, Weiteres Nachrühren führte zu noch mehr Eintrübung. Die so erhaltene Mischung konnte wegen Filterverblockung selbst über ein 200µ Sieb nicht filtriert werden. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde beim stehen lassen weißlich trübe, nach ca. 3 Wochen begann sich ein weißer Bodensatz abzutrennen.

Vergleichsbeispiel V4-2

In einen Erlenmeyerkolben wurden 200g Natronwasserglas 48/50 (45% FS, GV=2,7) (Fa. Cognis) mit 30g Natronlauge 50% (Fluka) mit einem Magnetfischrührer zu einer klaren schlierenfreien Lösung vermischt. Zur Viskositätsabsenkung wurden 40g Wasser zugegeben. In die Rührthrombe wurden 60g Natriumaluminatlösung (Gecedral , Fa Giulini) innerhalb einer Stunde eingetropft. Die Trübung der Mischung wandelte sich nicht in Richtung klar, weder durch weiteres Nachrühren, durch Filtration oder Erwärmen. Die weißlich trübe Dispersion neigte schon nach Tagen zur Auftrennung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung klarer, bei 20 °C mindestens 6 Monate lagerstabiler, wässriger Lösungen von Silikaten (Wassergläsern) enthaltend
   - 20 bis 40 Gew.-% SiO_2,
   - 10 bis 20 Gew.-% M_2O, wobei M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet,
   - 0,5 bis 6 Gew.-% Al_2O_3 und
   - Wasser,

   wobei man
   - eine wässrige Lösung eines Silikates (Wasserglas) der allgemeinen Formel M2O x $nSiO_2$, worin M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und wobei Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeutet, vorlegt und
   - eine Aluminiumverbindung derart zudosiert, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 10.000 mPas bleibt und wobei man die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20 bis 140 °C durchführt,
   - mit der Maßgabe, dass man die Reaktionsmischung nach Zudosierung der Gesamtmenge der Aluminiumverbindung auf Raumtemperatur abkühlt, sobald die Reaktionsmischung klar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+ bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei M das Kation Na+ bedeutet und das in der Reaktion eingesetzte Natriumsilikat die Formel Na_2O x $nSiO_2$ hat, wobei n eine Zahl im Bereich 1,6 bis 2,8 bedeutet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Aluminiumverbindung Aluminiumhydroxid einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man Aluminiumhydroxid in Pulverform einsetzt, wobei dessen Korngröße unterhalb von 1 µm liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man Aluminiumhydroxid in Form einer wässrigen Lösung (Aluminatlösung) einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man die Reaktion in einem Temperaturbereich von 60 bis 80 °C durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man die Aluminiumverbindung derart zudosiert, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 1.000 mPas bleibt.
9. Klare, bei 20°C mindestens 6 Monate lagerstabile, wässrige Lösungen von Silikaten (Wassergläsern) enthaltend
   - 20 bis 40 Gew.-% SiO_2,
   - 10 bis 20 Gew.-% M_2O, wobei M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet,
   - 0,5 bis 6 Gew.-% Al_2O_3 und
   - Wasser,

   wobei diese Lösungen erhältlich sind, indem man
   - eine wässrige Lösung eines Silikates (Wasserglas) der allgemeinen Formel M_2O x $nSiO_2$, worin M ein Kation aus der Gruppe Li^+, Na^+, K^+, NY_4^+ ist und wobei Y einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeutet, vorlegt und
   - eine Aluminiumverbindung derart zudosiert, dass die Viskosität der Reaktionsmischung unterhalb von 10.000 mPas bleibt und wobei man die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20 bis 140 °C durchführt,
   - mit der Maßgabe, dass man die Reaktionsmischung nach Zudosierung der Gesamtmenge der Aluminiumverbindung auf Raumtemperatur abkühlt, sobald sie Reaktionsmischung klar ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/005961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/32
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/014813 A2 (PILKINGTON PLC [GB]; HOLLAND JOHN RICHARD [GB]; HOLDEN DAVID WILLIAM [) 19 February 2004 (2004-02-19) page 2, paragraph 2 - page 3, paragraph 1 page 5, paragraph 1-3 examples 1,5 the whole document	1-9
A	US 2004/018146 A1 (HOSOKAWA HIROJI [JP] ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 December 2010	07/12/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Straub, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/005961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004014813 A2	19-02-2004	AU 2003249079 A1	25-02-2004
		CA 2494194 A1	19-02-2004
		CN 1675138 A	28-09-2005
		EP 1558536 A2	03-08-2005
		JP 4445857 B2	07-04-2010
		JP 2005538015 T	15-12-2005
		KR 20050084801 A	29-08-2005
		RU 2292375 C2	27-01-2007
		US 2005255323 A1	17-11-2005
		US 2009317618 A1	24-12-2009
US 2004018146 A1	29-01-2004	CN 1424982 A	18-06-2003
		DE 60122771 T2	13-09-2007
		EP 1345852 A2	24-09-2003
		WO 02053498 A2	11-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/005961

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B33/32
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/014813 A2 (PILKINGTON PLC [GB]; HOLLAND JOHN RICHARD [GB]; HOLDEN DAVID WILLIAM []) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Seite 2, Absatz 2 - Seite 3, Absatz 1 Seite 5, Absatz 1-3 Beispiele 1,5 das ganze Dokument -----	1-9
A	US 2004/018146 A1 (HOSOKAWA HIROJI [JP] ET AL) 29. Januar 2004 (2004-01-29) das ganze Dokument -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Dezember 2010	07/12/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Straub, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/005961

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004014813 A2	19-02-2004	AU 2003249079 A1	25-02-2004
		CA 2494194 A1	19-02-2004
		CN 1675138 A	28-09-2005
		EP 1558536 A2	03-08-2005
		JP 4445857 B2	07-04-2010
		JP 2005538015 T	15-12-2005
		KR 20050084801 A	29-08-2005
		RU 2292375 C2	27-01-2007
		US 2005255323 A1	17-11-2005
		US 2009317618 A1	24-12-2009
US 2004018146 A1	29-01-2004	CN 1424982 A	18-06-2003
		DE 60122771 T2	13-09-2007
		EP 1345852 A2	24-09-2003
		WO 02053498 A2	11-07-2002