



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 149**

51 Int. Cl.:
G01N 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04703850 .0**

96 Fecha de presentación : **21.01.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1604201**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54 Título: **Desecadores indicadores a base de sílice.**

30 Prioridad: **19.03.2003 GB 0306278**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2010

73 Titular/es: **PQ Silicas UK Limited**
Bank Quay 4 Liverpool Road
Warrington, Cheshire WA5 1AQ, GB

72 Inventor/es: **Moreton, Stephen**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 345 149 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

Desecadores indicadores a base de sílice.

La presente invención se refiere a desecadores indicadores a base de sílice.

Los geles de sílice indicadores de cloruro de cobalto se usan en una serie de aplicaciones, por ejemplo, para indicar la absorción de humedad en columnas de secado de gases. Otras aplicaciones de secado incluyen su uso en respiradores transformadores, respiradores de tanque, en la protección de sistemas electrónicos y de telecomunicaciones y en desecadores de laboratorio. Se estima que se usan anualmente en una base global aproximadamente 4.000 toneladas de gel indicador de cloruro de cobalto.

Los geles que contienen cobalto para uso como indicadores de humedad se han descrito en la patente de EE.UU. N° 2.460.071 (que divulga cloruro de cobalto), la patente de EE.UU. N° 2.460.069 (que divulga bromuro de cobalto), la patente de EE.UU. N° 2.460.073 (que divulga yoduro de cobalto), la patente de EE.UU. N° 2.460.074 (que divulga tiocianato de cobalto), la patente de EE.UU. N° 2.460.065 (que divulga sulfato de cobalto) y la patente de EE.UU. N° 2.460.070 (que divulga fosfato de cobalto).

El gel de sílice indicador se produce en la actualidad mediante impregnación de gel de sílice humidificado o un hidrogel de sílice con una disolución de cloruro de cobalto para producir un producto final granular, seco, que contiene un mínimo de 0,5% de cloruro de cobalto y que es de color azul, cambiando a rosa cuando se ha adsorbido agua. El gel humidificado es gel de sílice que se ha saturado con agua de la fase vapor para evitar la decrepitación o disgregación en la impregnación. Si ese añade directamente la disolución de cloruro de cobalto al gel seco, se reduce el tamaño de grano.

La clasificación de peligroso de cloruro de cobalto según la legislación europea se modificó recientemente (notificación de la CEE, 15/12/98) con la consecuencia de que el uso del gel indicador de cloruro de cobalto en aplicaciones industriales requiere ahora mucho mayor control para asegurar que los límites de exposición estén controlados estrictamente. Si no hubiera disponibles alternativas aceptables al gel indicador de cloruro de cobalto para indicar cuando tiene lugar la saturación en aplicaciones de secado de gas/aire, por ejemplo, esto podría tener implicaciones serias en los procesos aguas abajo de los usuarios, por ejemplo, corrosión por daño por humedad.

Se ha demostrado que el compuesto de vanadio VOCl_3 cuando se impregna en gel de sílice da un cambio de color de incoloro a amarillo a naranja a rojo a pardo cuando aumenta la humedad según las siguientes referencias:

Belotserkovskaya *et al.*, "Indicator properties of vanadium-modified silicas and zeolites" Zh. Prikl. Khim. (Leningrado), 63 (8), 1.674-9;

Malygin, A.A. "Synthesis and study of physicochemical properties of vanadium-containing silica - a humidity indicator", Sb. Nauch. Tr. VNII Lyuminoforov I Osobo Chist. Veshchestv, 23, 24-8 y

Malygin, A.A. *et al.*, "Study of properties of vanadium-containing silica gel", Zh. Prikl. Khim. (Leningrado), 52 (9), 2.094-6.

Sin embargo, el VOCl_3 es corrosivo, tóxico y difícil de preparar y manipular.

La patente de EE.UU. N° 2.460.072 y la patente de EE.UU. N° 2.460.067 divulgan el uso de cloruro de cobre (II) y bromuro de cobre (II), respectivamente, pero las cantidades de éstos usadas en estas patentes significan que los productos a base de sílice descritos en las mismas no se consideran candidatos adecuados para un indicador de humedad a base de sílice, comercial, debido a la potencial toxicidad y consideraciones medioambientales.

Se ha divulgado un sistema basado en cloruro de cobre al que se añade cloruro adicional en forma de cloruro soluble, tal como cloruro de magnesio, en la solicitud de patente internacional WO 01/09601 A1. También se ha divulgado otro sistema, en que se añaden sales solubles de bromuro a sales de cobre y se impregnan en gel de sílice (solicitud de patente internacional WO 2002/57772 A). Este cambio de color en la región de humedad relativa del 20% (H. R.), que es similar a la humedad a la que el sistema cloruro de cobalto experimenta su cambio de color.

Otro sistema que cambia de color a humedad similar o ligeramente superior (20 - 30%) se basa en sales de hierro (III), en particular sulfato de hierro (III) y amonio (solicitud de patente internacional WO 00/65339). Se ha divulgado recientemente que otros sistemas emplean indicadores de pH incorporados en el gel (solicitud de patente coreana 2002015163A y la solicitud de patente china 1269507 A). Sin embargo estos sistemas orgánicos adolecen de diversas desventajas. Todos son térmicamente inestables, limitando así el número de veces que se pueden regenerar por calentamiento. Algunos contienen ácido sulfúrico para ajustar el pH. Esto presenta implicaciones para la corrosión del metal en contacto con ellos. Algunos son fotosensibles y descoloran a la luz brillante.

Los sistemas actuales generalmente cambian de color a humedades relativas de alrededor de, o en exceso de, 20% de humedad relativa. Para muchas aplicaciones esto es ideal. No es apropiado sin embargo para aplicaciones donde se

ES 2 345 149 T3

requiera un cambio de color a una humedad inferior. Ejemplos de esto pueden incluir respiradores para unidades de transformador donde no se pueden tolerar incluso niveles muy bajos de humedad.

Hay una necesidad de que un sistema tenga un cambio de color pronunciado a una humedad relativa baja (por debajo del 20% de H. R., por ejemplo, 15% de H. R. o inferior). El sistema a base de hierro anterior no puede conseguir esto. No está claro si los sistemas orgánicos pueden pero presentan desventajas como se describió anteriormente. Se puede hacer que los sistemas de cobre cambien de color a la baja humedad requerida pero para hacerlo y tener aún un cambio de color distinto, deben contener niveles de cobre relativamente bajos (por ejemplo, aproximadamente 0,1% o más). A estos niveles la toxicidad del cobre llega a ser una cuestión. Niveles inferiores de cobre o no dan como resultado un cambio de color a la humedad deseada o no se distinguen sus colores. Un problema adicional con estos sistemas es su sensibilidad a la temperatura. Se ha encontrado que esos sistemas basados en cobre que cambian a la humedad requerida son muy sensibles a la temperatura a la que se secan. Las temperaturas de secado que difieren por sólo unos diez grados dan como resultado geles de muy diferentes colores que oscilan de verdoso pálido a tonos verde oliva intenso/pardas. Esas variaciones crearían dificultades en la fabricación y en la regeneración. Intentar estabilizar el color por adición de más haluro sólo desplaza el %H. R. del cambio de color a un valor demasiado alto.

La presente invención busca proporcionar un sistema de indicación de la humedad que sea capaz de producir un cambio a color distinto a un porcentaje de humedad relativa bajo y pueda estar sustancialmente completamente sin cobre.

Según la invención, un desecador indicador comprende un material a base de sílice que se proporciona con, por ejemplo se impregna en, una fuente de hierro (III) y una fuente de bromuro.

Los constituyentes de hierro (III) y bromuro constituyen el sistema indicador activo primario del desecador.

La fuente de hierro está presente típicamente en una cantidad de desde 0,01 por ciento hasta 2,0 por ciento en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidro.

La fuente de bromuro puede estar presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es al menos 0,1:1.

El desecador de la invención será normalmente esencialmente sin cobre; sin embargo la posible presencia no se excluye, por ejemplo de niveles de impurezas de trazas de cobre o incluso cobre introducido deliberadamente en el sistema a niveles menores que 0,002 por ciento en peso con respecto al material a base de sílice anhidro.

El material a base de sílice puede ser cualquier material capaz de actuar como desecador. Típicamente, se usa un gel de sílice como material, pero se pueden usar otras formas de sílice. El material a base de sílice puede presentar cualquiera de las formas físicas normalmente disponibles. En particular, la forma pueden ser gránulos irregulares o perlas aproximadamente esféricas (con frecuencia denominadas gel de sílice esférico o perlado).

Un gel de sílice útil en particular presenta un volumen de poro para nitrógeno entre 0,2 y 2,0 cm³g⁻¹ y una superficie BET en el intervalo de 200 a 1.500 m²g⁻¹. Normalmente, el tamaño de partícula promedio de tal gel de sílice estará en el intervalo de 0,1 a 8 mm.

Las sales de hierro (III) típicas incluyen sulfato de hierro (III), cloruro de hierro (III) y nitrato de hierro (III). Los mejores resultados se han obtenido usando los sulfatos dobles o alumbres, sulfato de hierro (III) y amonio y sulfato de hierro (III) y potasio. La cantidad de la fuente de hierro, calculada como Fe, es hasta 2,0 por ciento en peso del material a base de sílice anhidro, pero se pueden producir excelentes desecadores indicadores usando cantidades de Fe mucho menores. Preferiblemente, la cantidad de Fe está en el intervalo de 0,02 a 1,0 por ciento en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,3 por ciento en peso con respecto al material a base de sílice anhidro.

La fuente de bromuro puede ser cualquier material que actúe como fuente del ión bromuro en el material a base de sílice. Se puede usar cualquier bromuro soluble en agua y fuentes típicas de bromuro incluyen bromuros de metal alcalino, bromuros de metal alcalino-térreo, bromuros de metales de transición y bromuro de amonio. Fuentes preferidas de bromuro son bromuro de sodio, bromuro de potasio, bromuro de calcio, bromuro de magnesio, bromuro de cinc y bromuro de amonio.

La cantidad de la fuente de bromuro presente puede estar relacionada con la cantidad de la fuente de hierro presente. La relación de Br a Fe puede ser al menos 0,1:1 en peso y hasta 100:1 en peso. Más normalmente, la relación de Br a Fe está en el intervalo de 0,5:1 a 50:1 en peso y comúnmente la relación está en el intervalo de 1:1 a 20:1. Normalmente, aunque no siempre, la cantidad de bromuro es igual a, o mayor que, la cantidad de hierro.

Se puede hacer un desecador según la invención que pueda producir un cambio de color importante cuando la cantidad de agua adsorbida sea tal que la humedad relativa de equilibrio esté en el intervalo de 5 a 15 por ciento, para indicar la necesidad de que el usuario reponga o reactive el gel de sílice. Para algunas aplicaciones desecadoras puede preferirse una humedad relativa de equilibrio diferente, en cuyo caso pueden ser más apropiadas otras relaciones de Br a Fe para producir un cambio de color a una humedad relativa diferente.

ES 2 345 149 T3

El desecador indicador de la invención demuestra típicamente un cambio de color de ámbar intenso/pardo en ausencia de humedad a amarillo pálido cuando esté en equilibrio con una atmósfera con humedad relativa de aproximadamente 10% o más. El color del desecador anhidro se puede ver afectado por la cantidad de fuente de hierro presente y la relación de Br a Fe. La presencia del bromuro tiene el efecto sorprendente de intensificar el color seco, inicial, del desecador indicador cuando se compara con un desecador que contiene la misma cantidad de hierro pero no de bromuro. La presencia de bromuro también tiene el efecto sorprendente de mover el punto al que tiene lugar el cambio de color a un porcentaje menor de humedad relativa cuando se compara con un desecador indicador que contiene la misma cantidad de hierro pero no de bromuro.

Un procedimiento para preparar un desecador indicador según la invención comprende impregnar un material a base de sílice con una fuente de hierro (III) y una fuente de bromuro, introduciendo de ese modo en el material a base de sílice la fuente de hierro (III) en una cantidad hasta 2,0 por ciento en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra y la fuente de bromuro en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es al menos 0,1:1.

En un proceso típico, el material a base de sílice desecador indicador, por ejemplo gel de sílice, se prepara poniendo en contacto el material a base de sílice con una disolución de una sal de hierro (III) que contiene desde 0,05 por ciento de la sal en peso hasta la concentración de saturación de la sal de hierro, por ejemplo, remojando un gel de sílice blanco humidificado en la disolución suave de hierro. Se prefiere el gel humidificado (es decir, previamente gel de sílice seco que se ha puesto en contacto con una fuente de humedad tal como vapor, hasta que el contenido en agua es aproximadamente 20 a 30 por ciento en peso), pero es aceptable el uso de gel seco o un hidrogel. Cuando se usa gel seco, descrepitan los gránulos, de manera que el producto tiene un tamaño de partícula menor que el producto original pero generalmente el tamaño de partícula es aún satisfactorio para uso como agente desecador.

Para una sal de hierro típica tal como sulfato de hierro (III) y amonio, la disolución usada puede oscilar desde 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 40 por ciento en peso (saturación a 25°C) o mayor si se usan temperaturas superiores. Preferiblemente, la disolución contiene de 1 a 20 por ciento en peso de la sal de hierro, por ejemplo sulfato de hierro (III) y amonio a 25°C. El uso de una concentración mayor de sal de hierro ayuda a reducir el tiempo tratamiento para preparar el desecador a base de sílice indicador.

Normalmente, la disolución que contiene la fuente de hierro usada para impregnar el material a base de sílice también contiene la fuente de bromuro. La solubilidad de fuentes de bromuro adecuadas tales como bromuro de sodio es normalmente tal que no hay problema para obtener una disolución suficientemente concentrada y la concentración de la fuente de bromuro en la disolución se determinará por la relación deseada de bromuro a hierro que se tenga que conseguir.

En un proceso típico, el material a base de sílice se remoja en la disolución durante un periodo de 10 minutos a 10 días, por ejemplo de 1 a 30 horas y típicamente de 2 a 12 horas. La disolución en exceso se drena y el gel se puede secar a 80°C a 230°C en lo que se desarrolla su color ámbar intenso a pardo.

Un producto impregnado secado de esta manera tendrá normalmente una pérdida de peso después de calentamiento a 145°C durante 16 horas de menos de 10 por ciento en peso. Preferiblemente, la pérdida de peso a 145°C es menor que el 2 por ciento en peso.

Alternativamente, el material a base de sílice puede ser impregnado por mezclamiento con una cantidad pequeña de una disolución concentrada de los impregnadores, como se describe en la patente de EE.UU. 2.460.067. Típicamente, un material a base de sílice tal como gel de sílice se humidifica a aproximadamente 15 a 30 por ciento de humedad y después se impregna con una disolución relativamente concentrada de una sal de hierro (III) y una fuente de bromuro, siendo la cantidad de disolución usada justo suficiente para producir la carga requerida sobre la sílice. Por ejemplo, usando este procedimiento, una carga de aproximadamente 0,27 por ciento de Fe en peso y 1,8 por ciento de bromuro en peso basado en material a base de sílice se puede producir por adición de aproximadamente 14 g de una disolución que contiene 2,0 g de sulfato de hierro (III) y amonio dodecahidratado y 2,0 gramos de bromuro de sodio a 100 g de gel de sílice humidificado (que contiene 17,2% de agua). El gel de sílice producido contiene una relación de Br a Fe de aproximadamente 7:1.

A veces es conveniente impregnar el gel de sílice con disoluciones separadas de los impregnadores en secuencia. Después de que se haya mezclado el gel de sílice con la disolución o disoluciones se seca como se describió previamente, típicamente en el intervalo de 80°C a 230°C.

La segunda técnica, comparado con el procedimiento en el que el gel de sílice se remoja en una disolución, puede ser ventajosa debido a que los niveles aditivos son más fáciles de controlar. La fuente de hierro y la fuente de bromuro no se absorben necesariamente de una disolución común en la proporción en que están presentes en la disolución. Por lo tanto, después de que se ha impregnado un lote de gel de sílice por remojo, es necesario normalmente ajustar las concentraciones de la fuente de hierro y la fuente de bromuro en la disolución de remojo antes de que se pueda usar de nuevo. Esto no es un problema con el procedimiento alternativo usando una pequeña cantidad de disolución relativamente concentrada.

Se ha encontrado que los desecadores indicadores a base de sílice que se han preparado según la invención muestran un fuerte cambio de color cuando se aproximan al equilibrio con humedades relativas de alrededor del 10-20%, de ámbar intenso o pardo a amarillo pálido. El cambio de color es reversible cuando se seca el desecador y el desecador se puede regenerar por lo tanto al menos una vez y con frecuencia muchas veces, para más uso.

Por contraste con los desecadores de bromuro de cobre descritos en la patente de EE.UU. 2.460.067 y algunos de esos en los otros sistemas a base de cobre descritos anteriormente, el color del material seco y la humedad relativa a la que tiene lugar un cambio de color se ha encontrado que apenas se ve afectado por la temperatura a la que se seca el material. En el caso de que se prefiera un color alternativo, esto se puede producir fácilmente por ajuste de las cantidades de hierro y bromuro y la relación de estos componentes. La humedad relativa a la que tiene lugar el cambio de color también puede variar por variación de la cantidad y las proporciones de estos componentes.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos “gel de sílice humidificado” significa gel de sílice Sorbsil de tamaño de partícula de 2,5 a 6,0 mm, disponible en INEOS Silicas Limited (antiguamente Crosfield Limited), que se ha expuesto a aire húmedo o vapor hasta que la estructura de poro contiene agua en una medida mayor que 70% de su capacidad para soportar agua. Típicamente, dicho gel contiene de 22 a 27% de agua en peso.

El cambio de color asociado con los geles indicadores se determinó poniendo muestras (típicamente aproximadamente de 9 a 13 gramos) en una serie de tubos de vidrio y haciendo pasar aire a diversas humedades relativas por las muestras durante 7 horas a un caudal de 4 litros/minuto. Los colores de los productos se midieron usando un Minolta CR200 Chromameter, calibrado para una placa blanca patrón usando CIE illuminant C y un ángulo de observador de 2°. Los resultados se expresaron usando el sistema $L^*a^*b^*$ en que L^* representa la claridad (cuanto mayor el valor más claro el tono), a^* el componente rojo/verde (los valores positivos son rojos, los negativos son verdes) y b^* el componente amarillo/azul (los valores positivos son amarillos, los valores negativos son azules).

Ejemplo 1

Se remojaron cantidades de 100 gramos de gel de sílice humidificado en 200 ml de disoluciones que contienen diversas cantidades de sulfato de hierro (III) y amonio dodecahidratado (alumbre de hierro) y bromuro de magnesio hexahidratado durante cuatro horas con agitación suave a intervalos de una hora. Después se decantó la disolución y se drenó el gel y después se secó a 145°C, durante 16 horas. En el gel seco se analizó su contenido en hierro y bromuro y su color medido después de exposición a un intervalo de humedades relativas.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 345 149 T3

Las composiciones se dan en la Tabla 1.

TABLA 1

Composición	Composición disolución		Composición de gel seco		Relación en peso Br:Fe
	% alumbre de hierro	%MgBr ₂ ·6H ₂ O	%Fe	%Br	
1a	1	0	0,06	0	0
1b	1	10	0,05	0,85	17
1c	1	20	0,07	1,70	24,3
1d	3	0	0,09	0	0
1e	3	3	0,10	0,32	3,2
1f	3	20	0,13	2,04	15,7
1g	5	0	0,16	0	0
1h	5	3	0,17	0,40	2,4
1i	5	20	0,14	2,05	14,6
1j	10	0	0,20	0	0
1k	10	10	0,18	1,42	7,9
1l	10	20	0,23	2,57	11,2

Los geles indicadores mencionados en la Tabla 1 se expusieron a corrientes de aire a diversas humedades relativas (%H. R.), como se describió anteriormente y los colores resultantes se midieron y registraron a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Composición	%H. R.	L*	a*	b*	Color
1a	0	47,94	+4,36	+27,98	Naranja
	10	48,34	+4,49	+26,71	Naranja
	20	53,10	+2,73	+24,52	Naranja claro
	40	52,41	+1,48	+18,82	Naranja pálido
	80	61,14	+0,07	+13,96	Amarillo pálido

ES 2 345 149 T3

5 10 15 20	1b	0	41,0 4	+19,5 8	+52,0 6	Naranja intenso
		10	55,4 1	-2,61	+15,3 2	Amarillo pálido
		20	57,4 1	-2,18	+13,5 9	Amarillo pálido
		40	62,8 4	-0,91	+3,97	Casi incoloro
		80	65,7 6	-1,25	+6,88	Casi incoloro
25 30 35	1c	0	37,0 7	+19,9 2	+42,3 9	Naranja intenso
		10	56,7 4	-3,73	+21,6 8	Amarillo pálido
		20	60,7 9	-1,50	+9,56	Amarillo muy pálido
		40	63,8 3	-0,52	+4,70	Casi incoloro
		80	63,8 0	-0,71	+7,39	Casi incoloro
40 45 50 55	1d	0	47,4 0	+5,44	+32,5 6	Naranja
		10	49,5 4	+5,17	+32,5 2	Naranja
		20	50,5 7	+3,85	+31,6 4	Naranja claro
		40	55,6 6	-0,52	+12,2 1	Amarillo pálido
		80	61,4 7	-0,66	+4,66	Casi incoloro
60 65	1e	0	45,0 7	+13,2 6	+53,6 2	Naranja
		10	46,3 8	+4,43	+35,3 2	Naranja claro

ES 2 345 149 T3

5		20	57,7 2	+1,54	+31,8 0	Naranja pálido
		40	62,4 8	-1,12	+12,2 7	Naranja muy pálido
		80	62,2 8	-1,12	+8,04	Casi incoloro
15	1f	0	31,0 2	+21,5 3	+35,2 3	Naranja intenso/pardo
		10	44,9 1	+2,29	+41,4 8	Amarillo
		20	55,6 7	-1,79	+20,9 2	Amarillo
		40	58,1 0	-0,75	+10,7 1	Amarillo muy pálido
		80	62,2 6	-0,45	+7,65	Casi incoloro
30	1g	0	51,4 7	+6,48	+35,3 4	Naranja
		10	48,2 6	+7,22	+35,4 6	Naranja
		20	47,4 3	+5,75	+31,2 8	Naranja claro
		40	56,8 8	-0,14	+16,7 4	Amarillo pálido
		80	63,0 2	-0,97	+8,55	Casi incoloro
50	1h	0	39,0 2	+13,3 5	+40,9 0	Naranja
		10	43,7 4	+7,59	+37,2 8	Naranja claro
		20	55,3 1	+2,16	+33,0 3	Naranja claro
		40	64,2 2	-1,72	+13,7 6	Amarillo pálido

ES 2 345 149 T3

	80	70,0 3	-1,90	+10,3 6	Casi incoloro
5	1i	0	28,0 2	+20,6 4	Pardo
10		10	42,1 7	+7,37 0	Amarillo / naranja
15		20	49,3 6	+2,34	Naranja pálido
20		40	62,1 3	+0,30	Amarillo pálido
25		80	60,6 8	-0,29	Amarillo pálido
30	1j	0	46,1 9	+9,20	Naranja
35		10	48,4 1	+9,25	Naranja
40		20	50,1 2	+5,96	Naranja claro
45		40	51,3 8	+1,57	Naranja pálido
50		80	61,1 0	-1,35	Amarillo pálido
55	1k	0	26,9 1	+17,6 3	Ámbar intenso/pardo
60		10	32,7 8	+17,1 6	Ámbar
65		20	48,1 6	+6,50	Naranja
		40	53,9 9	+1,37	Naranja pálido
		80	63,5 6	-2,83	Amarillo pálido
	1l	0	24,2 5	+17,7 0	Pardo

ES 2 345 149 T3

	10	32,8 0	+16,0 6	+32,5 2	Ámbar
	20	43,2 5	+10,1 1	+38,9 0	Ámbar
	40	54,9 6	-0,97	+21,9 6	Amarillo
	80	60,9 1	-1,63	+18,8 6	Amarillo pálido

5

10

15

20 Las composiciones 1a, 1d, 1g y 1j anteriores no contienen hierro y así sirven como controles para los demás. Estos controles muestran una descoloración gradual de color con el paso de un estado seco a uno húmedo. Los que contienen bromuro tienen todos colores más intensos cuando están secos comparado con los que no tienen bromuro, pero todas las composiciones, con o sin bromuro, llegan a ser amarillo pálido o casi incoloras cuando se exponen a la humedad. Como empiezan con un tono mucho más intenso que los sistemas sin bromuro pero acaban como un color humidificado pálido similar, el cambio de color total es mucho más espectacular en los geles que contienen bromuro. 25 El mejor parámetro para seguir el cambio de color es el valor de a^* (componente rojo/verde) ya que es éste el que es el principal contribuyente al color ámbar inicial. La representación gráfica de esto frente al % de humedad relativa muestra un repentino descenso en a^* que va de 0% de H. R. a 10% a 20% de H. R. para los sistemas que contienen bromuro, pero no para los que no tienen bromuro. Este efecto es especialmente evidente en las composiciones 1e, 1f, 1h y 1i anteriores. En estos casos la caída del valor de a^* es particularmente brusca entre 0 y 10% de H. R., 30 mucho menos entre 10 y 20%, después de eso es muy ligera. Visualmente, esto da como resultado un cambio de color espectacular por el momento en que la humedad relativa ha alcanzado justo el 10%. Esto contrasta con los valores de a^* para los controles que muestran sólo un modesto y firme descenso pasando de 0 a 10% a 20% a 40% de H. R.

35

Ejemplo 2

Las cantidades pesadas de sulfato de hierro (III) y amonio dodecahidratado (alumbre de hierro) y bromuro de magnesio hexahidratado se disolvieron en 5 cm³ de agua y se mezclaron con 134 gramos de gel humidificado que 40 contiene 24,5% de agua y después se secó a 145°C, durante 16 horas. Las cantidades se calcularon para dar 100 gramos de gel indicador después de secado, que contiene niveles similares de hierro pero diferentes cantidades de bromuro. Las composiciones (los porcentajes son en peso del producto seco) determinadas por análisis se muestran en la Tabla 3 dada a continuación.

45

TABLA 3

Composición	%Fe	%Br	Relación en peso Br:Fe
2a	0,15	0	0
2b	0,18	0,4 9	2,7
2c	0,16	0,9 6	6

50

55

60

65 Los geles indicadores de la Tabla 3 se expusieron a corrientes de aire a diversas humedades relativas (%H. R.), como se describió anteriormente, y los colores resultantes se midieron y se registraron a continuación en la Tabla 4.

ES 2 345 149 T3

TABLA 4

Composici ón	%H. R..	L*	a*	a*	Color
2a	0	63,0 8	+6,4 6	+49,7 6	Naranja claro
	10	67,5 6	+2,6 5	+50,0 6	Amarillo
	20	70,7 0	+2,1 4	+42,0 8	Amarillo
	40	75,1 5	-0,08	+22,3 0	Amarillo pálido
	80	80,1 0	-1,66	+9,35	Casi incoloro
2b	0	34,7 4	+16, 60	+31,9 3	Naranja intenso
	10	48,3 0	+0,9 0	+36,5 0	Amarillo
	20	53,7 7	+0,9 3	+33,1 8	Amarillo
	40	57,6 6	-1,64	+19,8 4	Amarillo
	80	66,2 3	-2,52	+12,6 2	Amarillo pálido
2c	0	30,6 0	+17, 66	+23,7 8	Ámbar/pardo
	10	47,1 4	+4,6 9	+39,6 1	Naranja
	20	52,8 9	+3,1 8	+37,4 7	Naranja
	40	61,8 3	-2,52	+19,5 2	Amarillo
	80	65,9 5	-3,40	+14,4 3	Amarillo pálido

Como anteriormente, las composiciones con bromuro tenían un color mucho más oscuro cuando estaban secas y mostraron una decoloración muy repentina pasando de 0 a 10% de H. R., comparado con la composición sin bromuro.

ES 2 345 149 T3

Ejemplo 3

Se remojaron 100 gramos de gel humidificado durante cuatro horas en 200 ml de disoluciones que contenían 10% de bromuro de sodio y, o 1% o 10% en peso de sulfato de hierro (III) y amonio dodecahidratado. Los geles se secaron después y se examinaron como en el ejemplo 1. Las composiciones 1a y 1j (descritas anteriormente) sirvieron como controles sin bromuro.

TABLA 5

Composición	Composición disolución		Composición de gel seco		Relación en peso Br:Fe
	% alumbre de hierro	%NaBr	%Fe	%Br	
1a	1	0	0,06	0	0
3a	1	10	0,08	2,49	31,1
1j	10	0	0,20	0	0
3b	10	10	0,28	2,59	9,2

Los geles indicadores mencionados en la Tabla 5 se expusieron a corrientes de aire a diversas humedades relativas (%H. R.), como se describió anteriormente, y los colores resultantes se midieron y se registraron en la Tabla 6 dada a continuación.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 345 149 T3

TABLA 6

Composici ón	%H. R..	L*	a*	b*	Color
1a	0	47,94	+4,36	+27,9 8	Naranja
	10	48,34	+4,49	+26,7 1	Naranja
	20	53,10	+2,73	+24,5 2	Naranja claro
	40	52,41	+1,48	+18,8 2	Naranja pálido
	80	61,14	+0,07	+13,9 6	Amarillo pálido
3a	0	42,92	+13,5 6	+46,8 9	Ámbar
	10	43,46	+9,05	+46,2 5	Naranja
	20	53,10	-0,18	+29,8 6	Amarillo
	40	60,74	-2,36	+16,8 2	Amarillo pálido
	80	65,21	-1,59	+7,78	Casi incoloro
1j	0	46,19	+9,20	+41,1 4	Naranja
	10	48,41	+9,25	+38,2 6	Naranja
	20	50,12	+5,96	+37,9 4	Naranja claro
	40	51,38	+1,57	+25,6 8	Naranja pálido
	80	61,10	-1,35	+14,2 4	Amarillo pálido
3b	0	26,06	+18,1 2	+21,3 3	Pardo intenso

ES 2 345 149 T3

	10	32,27	+19,6 9	+27,4 8	Ámbar intenso
	20	47,10	+8,20	+42,5 8	Naranja
	40	54,27	+3,12	+35,4 3	Naranja claro
	80	64,81	-2,41	+26,9 0	Amarillo pálido

Una vez más, el color del gel que contiene bromuro cuando está seco es mucho más intenso que el color del correspondiente gel sin bromuro. En el caso del gel que contiene bromuro con el contenido en hierro inferior, la tendencia para la descoloración del color de manera rápida es particularmente evidente cuando el valor de a^* cae pasando de 0 a 10 a 20% de H. R. Como se observa en el ejemplo 1, el gel que contiene bromuro con un contenido en hierro mayor que aproximadamente 0,2% (ejemplo 3b anterior) empieza a cambiar de color sólo por encima del 10% de H. R. pero cuando lo hace es rápido y espectacular.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 2 pero usando bromuro de sodio en vez de bromuro de magnesio y aproximadamente 10 ml de agua más bien que 5 ml debido a la menor solubilidad de la sal de sodio. La Tabla 7 a continuación da las composiciones de los geles secos cuando se determina por análisis. Todos tenían contenidos en hierro similares pero cubrían un intervalo de contenidos en bromuro.

TABLA 7

Composición	%Fe	%Br	Relación en peso Br:Fe
4a	0,25	0	0
4b	0,22	0,44	2,0
4c	0,23	1,74	7,6
4d	0,21	2,69	12,8

Los geles indicadores en la Tabla 5 se expusieron a corrientes de aire a diversas humedades relativas (%H. R.), como se describió anteriormente, y los colores resultantes se midieron y se registran en la Tabla 8 dada a continuación.

ES 2 345 149 T3

TABLA 8

Composici ón	%H. R.	L*	a*	a*	Color
4a	0	52,22	+4,55	+36,3 6	Naranja
	10	52,39	+2,85	+33,7 4	Naranja claro
	20	53,40	+1,64	+26,9 6	Amarillo
	40	59,20	-0,88	+14,7 3	Amarillo pálido
	80	61,70	-1,74	+11,0 6	Amarillo pálido
4b	0	44,72	+28,4 2	+43,3 8	Naranja intenso
	10	58,66	+2,41	+49,5 0	Naranja claro
	20	72,66	-0,04	+52,1 0	Amarillo
	40	77,14	-2,28	+28,6 3	Amarillo pálido
	80	82,26	-3,96	+23,6 8	amarillo pálido
4c	0	33,34	+27,5 6	+29,6 0	Ámbar rojizo intenso
	10	48,68	+20,3 6	+48,0 9	Naranja intenso
	20	68,78	+4,07	+60,3 0	Naranja
	40	74,04	-2,45	+41,1 5	Amarillo
	80	78,30	-5,48	+39,3 4	Amarillo
4d	0	29,21	+25,6 0	+23,6 0	Pardo rojizo

ES 2 345 149 T3

	10	41,77	+21,1 8	+40,5 4	Naranja intenso
5	20	63,66	+9,10	+63,1 9	Naranja
10	40	72,42	-0,57	+49,5 3	Amarillo
15	80	76,64	-3,96	+49,8 6	Amarillo

Como se observó anteriormente para los geles con contenidos en hierro mayores que aproximadamente 0,2%, los ejemplos 4c y 4d anteriores no empiezan a descolorar hasta después de que se ha conseguido una humedad relativa del 10%. Este efecto, sin embargo, también está influenciado por la relación Br:Fe. 4b, con una relación Br:Fe baja (2,0) descolora rápidamente y la mayoría por debajo del 10% de H. R. El ejemplo 4c, con una relación Br:Fe mayor (7,6) empieza a descolorar al 10% de H. R. y ha cambiado de color casi completamente al 20% de H. R. El ejemplo 4d, con la relación Br:Fe más alta (12,8) también empieza a descolorar al 10% de H. R. pero aún tiene un componente a* apreciable al 20% de H. R. Se descolora totalmente al 40% de H. R. Para un contenido en Fe determinado, la humedad relativa a que tiene lugar el cambio de color se puede ver influenciado por lo tanto en alguna medida mediante modificación de la relación Br:Fe.

REIVINDICACIONES

1. Un desecador indicador para indicar la humedad a una humedad relativa por debajo del 20% mediante un cambio de color que comprende un material a base de sílice provisto con, como el sistema indicador activo, una fuente de hierro y una fuente de bromuro, en el que la fuente de hierro es una sal o sales de hierro (III).
2. Un desecador según la reivindicación 1, que está esencialmente libre de cobre.
3. Un desecador según la reivindicación 1, en el que está presente cobre, pero en una cantidad que es menor que 0,002% en peso con respecto al material a base de sílice anhidro.
4. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad hasta el 2,0% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
5. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de hasta el 1,0% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
6. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de hasta el 0,6% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
7. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de hasta 0,45% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
8. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de al menos 0,01% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
9. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de al menos 0,02% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
10. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de 0,02 a 1,0% en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra.
11. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de 0,05 a 0,3% en peso, calculado como Fe con respecto a peso del material a base de sílice anhidra.
12. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro está presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es al menos 0,1:1.
13. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro está presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es al menos 0,5:1.
14. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro está presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es al menos 1:1.
15. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido en bromuro es igual a, o mayor que, la cantidad de hierro.
16. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro está presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es de hasta 100:1.
17. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro está presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es de hasta 50:1.
18. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro está presente en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es de hasta 20:1.
19. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro comprende una sal soluble en agua.
20. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de bromuro se selecciona de uno o más del grupo que consiste en: bromuros de metal alcalino, bromuro de metal alcalino-térreo, bromuros de metal de transición y bromuro de amonio.

ES 2 345 149 T3

21. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la fuente de bromuro se selecciona de uno o más del grupo que consiste en: bromuro de sodio, bromuro de potasio, bromuro de calcio, bromuro de magnesio, bromuro de cinc y bromuro de amonio.

5 22. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de hierro es proporcionada por una o más sales seleccionadas del grupo que consiste en cloruro de hierro (III), nitrato de hierro (III), sulfato de hierro (III), sulfato de hierro (III) y amonio y sulfato de hierro (III) y potasio.

10 23. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material a base de sílice es gel de sílice.

24. Un desecador según la reivindicación 23, en el que el gel de sílice es un gel de sílice perlado.

15 25. Un desecador según la reivindicación 23, en el que el gel de sílice es un gel de sílice granular.

26. Un desecador según la reivindicación 23, en el que el gel de sílice es uno seco o humidificado.

20 27. Un desecador según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en el que el gel de sílice presenta un volumen de poro para nitrógeno en el intervalo de 0,2 a 2,0 cm^3g^{-1} y una superficie BET en el intervalo de 200 a 1.500 m^2g^{-1} .

25 28. Un procedimiento para preparar un desecador indicador para indicar la humedad a una humedad relativa por debajo del 20% mediante un cambio de color que comprende impregnar un material a base de sílice con una fuente de hierro (III) y una fuente de bromuro para producir un producto esencialmente sin cobre en que el hierro y el bromuro son los indicadores activos.

29. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el que la fuente de hierro está presente en una cantidad de hasta el 2,0 por ciento en peso, calculado como Fe con respecto al peso del material a base de sílice anhidra y la fuente de bromuro en una cantidad tal que la relación en peso de Br a Fe es al menos 0,1:1.

30 30. Un procedimiento según la reivindicación 28 ó 29, en el que un gel de sílice humidificado que contiene del 20 a 30% en peso de agua se remoja en una disolución que contiene de 0,1% al punto de saturación de una sal de hierro y una fuente de bromuro, se drena disolución en exceso del gel de sílice tratada y el gel de sílice se seca a una temperatura en el intervalo 80°C a 230°C.

35 31. Un procedimiento según la reivindicación 30, en el que el gel se remoja en dicha disolución durante un periodo en el intervalo de 2 a 24 horas.

40 32. Un procedimiento según la reivindicación 29, en el que la impregnación se realiza mediante mezcla de un gel de sílice humidificado que contiene de 15 a 30 por ciento de humedad en peso con una disolución que contiene una fuente de hierro y una fuente de bromuro, siendo la cantidad de disolución usada justo lo suficiente para producir la carga requerida de hierro y bromuro, sobre el gel de sílice, y secado con posterioridad del gel de sílice tratada a una temperatura en el intervalo de 80°C a 230°C.

45 33. Un procedimiento para indicar la humedad a una humedad relativa por debajo del 20% mediante un cambio de color de un desecador indicador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, comprendiendo el procedimiento equilibrar el desecador indicador con una atmósfera con una humedad relativa del 10% o más y detectar el cambio de color.

50 34. Un procedimiento según la reivindicación 33, en el que el desecador indicador comprende menos de 0,002% en peso de cobre con respecto al material a base de sílice anhidra.

55

60

65