

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 398**

51 Int. Cl.:

C01B 33/12 (2006.01)
C03B 19/10 (2006.01)
C03C 1/00 (2006.01)
C03C 11/00 (2006.01)
C04B 14/24 (2006.01)
C04B 20/00 (2006.01)
C04B 20/04 (2006.01)
C04B 20/06 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2021** **PCT/IB2021/053938**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2021** **WO21229400**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2021** **E 21725833 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023** **EP 4149884**

54 Título: **Partícula de sílice expandible**

30 Prioridad:

10.05.2020 NO 20200545
04.06.2020 NO 20200660

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.11.2023

73 Titular/es:

VALUNOR AG (100.0%)
Grafenastr. 7 - Postfach
6302 Zug, CH

72 Inventor/es:

SOLVANG, FINN ERIK y
BLANK, NORMAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 953 398 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

Partícula de sílice expandible

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a una partícula de sílice expandible, un método para expandir partículas de sílice, partículas de sílice expandidas producidas por el método, uso de partículas de sílice expandidas y un método para producir una partícula de sílice expandible.

10

Antecedentes

Las partículas de sílice expandido se utilizan en diversas áreas, por ejemplo, como relleno en materiales de matriz, como hormigón o epoxi, como material aislante con diversos materiales aglutinantes o como medio de filtración de agua. Varias propiedades físicas ventajosas están asociadas con las partículas de sílice expandidas, tales como baja densidad, alta estabilidad dimensional, excelente resistencia a la compresión y alta capacidad de aislamiento. Las partículas de sílice expandidas añadidas a un material de matriz también pueden mejorar la procesabilidad del material de matriz antes del endurecimiento, por ejemplo, mejorando la fluidez con una adsorción de agua muy baja. Además, las partículas de sílice expandidas pueden reducir los costes generales del material, en particular para materiales de matriz costosos. Finalmente, al utilizar vidrio reciclado posconsumo, los materiales de sílice expandida contribuyen a la sustentabilidad ambiental.

20

El documento US 4,234,330 divulga un proceso para fabricar perlas de vidrio celular formando una mezcla que comprende partículas de vidrio y agente celular en nódulos, tratando térmicamente los nódulos para provocar la fusión del vidrio y el desprendimiento de gas del agente celular.

25

El documento US 2009/0146108 A1 divulga un método para preparar un material de baja densidad y un precursor para formar el mismo. El método comprende proporcionar un precursor formado por una mezcla acuosa de un componente primario inorgánico y un agente de expansión, secar la mezcla y quemar la mezcla para activar el agente de expansión para expandir el precursor y formar un material de baja densidad. En una realización preferida, el componente principal inorgánico comprende un material de silicato.

30

El documento JP H02-223488 B2 divulga un proceso para hacer un grano de vidrio espumado amasando polvo de vidrio y un polvo de agente espumante, dando a la mezcla una forma esférica, recubriéndola con un agente de desmoldeo y luego secándola, calentándola y espumando. El polvo de vidrio natural, el talco y el polvo de carbonato de calcio se divulgan como agentes de desmoldeo.

35

El documento JP 2004-307226 A divulga partículas de vidrio espumado preparadas granulando desechos de vidrio para mejorar la fluidez del mortero. La superficie de las partículas de espuma de vidrio puede estar provista de un material de superficie que tenga resistencia a los álcalis, tal como caolín, montmorillonita, pirofilita, talco, mica de arcilla, greenlita, tierra de diatomeas y humo de sílice.

40

El documento WO 2019/002561 A1 divulga un método para preparar un granulado de vidrio para su uso en la fabricación de gránulos de espuma de vidrio. El granulado se fabrica triturando vidrio hasta convertirlo en polvo, mezclando un agente de expansión en el polvo y sinterizando la mezcla en un horno de sinterización en un bloque sólido a una temperatura por debajo de la temperatura de reacción del agente de expansión. El bloque se tritura en gránulos y se separa en tamaño de fracción. Los granulados se pueden recubrir con un polvo seco para que actúe como agente de liberación durante la formación de espuma. El polvo utilizado como desmoldeante de los granulados puede contener 0.5-3 % de Al_2SiO_5 (caolín), Al_2O_3 , CaCO_3 , o cualquier otro material que tenga un punto de fusión superior a la temperatura máxima en el horno de expansión y que no reaccione con los granulados para formar una superficie pegajosa.

45

Durante la producción de partículas de sílice expandidas, es deseable utilizar temperaturas a las que las partículas de sílice expandidas estén cerca de la transición de un estado plástico a un estado fundido. A estas temperaturas, el material de las partículas de sílice que se expanden ofrece la menor resistencia a la expansión en curso. De ese modo se logra una expansión más óptima y una forma esférica más uniforme de las partículas de sílice expandidas. Sin embargo, pueden surgir problemas en los procesos de uso común debido a que las partículas de sílice que se expanden están cerca de la transición del estado plástico al estado fundido. Cerca de esta transición, las partículas de sílice que se expanden son más propensas a adherirse entre sí y al horno circundante en el que se expanden las partículas. Aunque se puede usar un recubrimiento de caolín como agente de liberación, el caolín se transfiere al metacaolín a temperaturas cercanas a la transición de plástico fundido y, por lo tanto, puede perder la mayoría de sus propiedades como agente de liberación. El metacaolín también puede fundirse en la superficie de las partículas de sílice que se expanden ablandadas, reduciendo así aún más su eficacia como agente de liberación.

60

Además, debido a la baja viscosidad a temperaturas cercanas a la transición del estado plástico al estado fundido, las paredes interiores de las celdas pueden romperse, dando lugar a una estructura interna de poros abiertos, mientras

65

que las celdas en la superficie exterior de las partículas de sílice que se expanden pueden colapsar. Cuando se utiliza un revestimiento de caolín como agente de liberación, la superficie de las partículas de sílice que se expanden pueden volverse más quebradiza, lo que genera un mayor riesgo de colapso de las celdas en la superficie exterior y, en consecuencia, un deterioro de las propiedades físicas. Estos efectos pueden conducir tanto a partículas de sílice expandidas debilitadas como a una mayor capacidad de las partículas de sílice expandidas para adsorber fluidos, como el agua.

Especialmente cuando se usa como relleno en un material de matriz, como un aglutinante orgánico o inorgánico, una alta capacidad de adsorción puede hacer que las partículas de sílice expandidas adsorban grandes cantidades del material de matriz. Tal adsorción del material de la matriz afecta negativamente a las propiedades de las partículas de sílice expandidas como material de relleno. Por ejemplo, la adsorción de aditivos de concreto, tales como un reductor de agua, un agente de arrastre de aire, tendrá un impacto significativo en el comportamiento del flujo y las propiedades mecánicas en el estado curado. Esto contrarresta el efecto deseado de reducir la densidad total del material de matriz y relleno.

En consecuencia, existe una clara necesidad de una partícula de sílice expandible mejorada, que pueda expandirse a una temperatura cercana a la transición plástico-fundido, mientras reduce el riesgo de adhesión de las partículas de sílice expandible ablandadas entre sí y/o al horno y reduciendo el riesgo de ruptura de las paredes internas de las celdas y el riesgo de colapso de las celdas en la superficie exterior.

Resumen de la divulgación

La presente divulgación se refiere a una partícula de sílice expandible de acuerdo con la reivindicación 1 y a un método para producir partículas de sílice expandible de acuerdo con la reivindicación 7.

Figura

La Figura 1 muestra esquemáticamente un horno para el calentamiento de partículas de sílice expandible de acuerdo con la divulgación.

Descripción detallada

Una partícula de sílice expandible de acuerdo con la divulgación comprende polvo de sílice, humo de sílice y al menos un agente de expansión. La partícula de sílice expandible comprende además un revestimiento proporcionado sobre la superficie exterior de la partícula de sílice expandible, en el que el revestimiento comprende polvo de caolín y polvo de talco. Ventajosamente, el caolín actúa como un agente de liberación, mientras que el talco compensa los efectos negativos del caolín a altas temperaturas al hacer que la superficie exterior de la partícula de sílice que se expande sea más elástica y con celdas cerradas. Opcionalmente, la partícula de sílice expandible puede comprender otros aditivos, como un agente colorante. La partícula de sílice expandible puede tener una densidad aparente de 0.3 – 1.7 kg/l, preferiblemente 0.5 – 1.5 kg/l. La partícula de sílice expandible puede tener un diámetro de 0.1 a 40 mm, preferiblemente de 0.25 a 5.6 mm, lo más preferiblemente de 0.8 a 1.6 mm.

La partícula de sílice expandible comprende del 50 al 98 % en peso de polvo de sílice. Las partículas del polvo de sílice pueden tener un diámetro de 0.01 a 700 μm . Preferiblemente, el polvo de sílice comprende un polvo de vidrio reciclado. El polvo de vidrio reciclado puede, por ejemplo, provenir de vidrio reciclado posconsumo, vidrio de cal sodada, vidrio flotado, parabrisas, paneles solares. Ventajosamente, las partículas de sílice expandible forman así un material respetuoso con el medio ambiente.

La partícula de sílice expandible puede comprender del 0.85 al 10 % en peso de al menos un agente de expansión. El agente de expansión puede comprender un polvo. Preferiblemente, las partículas del polvo del agente de expansión tienen un diámetro de 0.01 – 40.0 μm .

El al menos un agente de expansión puede comprender nitrato de aluminio (AlN), carburo de silicio (SiC), dióxido de manganeso (MnO_2), carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de calcio y sodio (CaNa_2CO_3) o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el al menos un agente de expansión comprende polvo de carburo de silicio.

La partícula de sílice expandible puede comprender 0.01 – 10 % en peso de humo de sílice. El humo de sílice comprende partículas de sílice ultrafinas con un diámetro de partícula inferior a 1 μm . Preferiblemente, el diámetro de las partículas de humo de sílice es de alrededor de 150 nm. Ventajosamente, el humo de sílice refuerza las paredes de las celdas que se forman en la partícula de sílice expandible durante la expansión. De ese modo, se reduce la ruptura de las paredes de las celdas durante la expansión. Debido a las paredes celulares reforzadas y debido a la menor ocurrencia de ruptura de las paredes celulares, la partícula de sílice expandida resultante tiene una mayor resistencia y una mayor resistencia al aplastamiento con una adsorción de agua significativamente reducida.

El recubrimiento puede comprender 0.5 – 10 % en peso de polvo de caolín ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{HO})_4$). Ventajosamente, el caolín actúa como desmoldante. De este modo se reduce el riesgo de adhesión de partículas de sílice expandible entre sí

y/o al horno. Esto es especialmente importante para grandes volúmenes de producción, donde numerosas partículas se expanden simultáneamente. Sin embargo, la deshidratación endotérmica del caolín tiene lugar en el intervalo de temperatura de 560 - 950 °C, produciendo metacaolín que reducirá gradualmente el efecto del caolín como agente de liberación. Por lo tanto, el recubrimiento comprende además polvo de talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). El recubrimiento puede comprender 0.5 – 5 % en peso de polvo de talco. Ventajosamente, durante la expansión, el polvo de talco se funde en la superficie de la partícula de sílice en expansión y hace que la superficie sea más elástica o flexible, reduciendo así el colapso de las celdas en la superficie exterior de la partícula de sílice en expansión. En consecuencia, el polvo de talco contrarresta el efecto adverso del caolín, que se produce a altas temperaturas, y actúa para mantener la integridad de la superficie de la partícula de sílice en expansión. De ese modo, se mejora la resistencia contra la adsorción de fluidos en la partícula de sílice expandida.

A continuación se describe un método para preparar una o más partículas de sílice expandible de acuerdo con la divulgación. El método comprende proporcionar prepartículas de sílice expandible que comprenden polvo de sílice, humo de sílice y al menos un agente de expansión. Proporcionar prepartículas de sílice expandible puede comprender la sinterización o termopresado de una mezcla de polvo de sílice, humo de sílice y al menos un agente de expansión en un bloque a una temperatura por debajo de la temperatura de activación del al menos un agente de expansión. A continuación, el bloque se puede dividir en prepartículas de sílice expandible, por ejemplo, cortando o triturando el bloque sinterizado en gránulos. Los gránulos se pueden filtrar de acuerdo con el tamaño y los gránulos grandes se pueden dividir más. Alternativamente, la mezcla de polvo de sílice, humo de sílice y al menos un agente de expansión puede prensarse con calor directamente en prepartículas de sílice expandible. Además, como alternativa, la mezcla de polvo de sílice, humo de sílice y al menos un agente de expansión puede proporcionarse con un aglutinante y procesarse en un granulador industrial. El método para preparar una o más partículas de sílice expandible comprende además la etapa de recubrir la superficie exterior de la prepartícula de sílice expandible con un revestimiento que comprende caolín y talco, para formar así una partícula de sílice expandible.

Un método para producir partículas de sílice expandida comprende proporcionar una pluralidad de partículas de sílice expandible de acuerdo con la divulgación y calentar las partículas de sílice expandible en una cámara 2 de un horno 1 por encima de la temperatura de activación del agente de expansión para formar partículas de sílice expandida. Las partículas de sílice expandible pueden alimentarse a la cámara 2 (mostrada esquemáticamente en la figura 1) mediante un sistema de alimentación. En la cámara 2, las partículas de sílice expandible se pueden alimentar a un cuerpo de placa vibratoria en ángulo. De este modo, se puede inducir un movimiento direccional de alta frecuencia en las partículas de sílice expandible, en el que el movimiento puede ser caótico o turbulento. Preferiblemente, las partículas de sílice expandible pueden alimentarse primero a una cámara de precalentamiento, antes de alimentarse o transportarse a la cámara 2. Ventajosamente, la diferencia de temperatura entre el núcleo y la superficie de las partículas de sílice expandible se minimiza durante el precalentamiento. En la cámara 2, las partículas de sílice expandible se calientan por encima de la temperatura de activación del agente de expansión, a una temperatura de 560 - 950 °C, preferiblemente 850 - 900 °C. Durante el calentamiento, las partículas de sílice expandible se reblandecen. Por encima de la temperatura de activación del agente de expansión, se produce una reacción exotérmica que impulsa la expansión de las partículas blandas. Ventajosamente, el revestimiento de la superficie exterior de las partículas de sílice expandible aíslan la superficie exterior durante la expansión impulsada por exotermia. Por lo tanto, el proceso de expansión es contrarrestado en la superficie de las partículas de sílice que se expanden, lo que da como resultado una superficie exterior más densa de las partículas de sílice expandido, con menos celdas abiertas en comparación con las partículas sin recubrimiento.

Dentro de la cámara 2, la temperatura y el tiempo de residencia pueden controlarse, controlando así la tasa de expansión de las partículas de sílice expandible. El tiempo de residencia puede controlarse controlando la velocidad de transporte de las partículas en la cámara 2. El horno 1 puede comprender además una placa 3 vibratoria, que forma el fondo de la cámara 2. La placa 3 vibratoria está preferiblemente inclinada por un ángulo de inclinación con respecto a la dirección horizontal, desde la entrada hacia abajo hasta la salida del horno. La placa 3 vibratoria vibra durante el calentamiento y la expansión de las partículas de sílice expandible, induciendo así el movimiento de las partículas de sílice expandible. Ventajosamente, se limita así el tiempo de contacto entre las partículas de sílice en el horno 1, de manera que se minimiza el riesgo de adherencia de las partículas entre sí y con el horno.

A la salida del horno 1, las partículas de sílice expandida pueden entrar en una zona de enfriamiento, que comprende una o más etapas mantenidas a temperaturas progresivamente más bajas. Las partículas de sílice expandido se enfrían preferentemente a temperatura ambiente en la zona de enfriamiento, lo que permite un manejo posterior de las partículas de sílice expandido. Dentro de la zona de enfriamiento se pueden controlar la temperatura y el tiempo de residencia para cada etapa, controlando así la velocidad de enfriamiento de las partículas de sílice expandida. De manera ventajosa, la tensión interna dentro de las partículas de sílice expandida debida a velocidades de enfriamiento diferenciales en la superficie de la partícula y en el interior de la partícula puede minimizarse de ese modo. Después del enfriamiento, las partículas de sílice expandido se pueden recubrir con una solución de silicato de sodio, también conocida como vidrio soluble, preferiblemente a una temperatura de 0.1 - 200 °C. Ventajosamente, la solución de silicato de sodio reduce aún más la porosidad superficial de la partícula de sílice expandible, mejorando así la resistencia contra la adsorción de fluidos en la partícula de sílice expandida.

Una partícula de sílice expandida de acuerdo con la divulgación tiene preferiblemente una densidad aparente de 150 - 900 g/l. Preferiblemente, la partícula de sílice expandida tiene una forma esférica o casi esférica. La partícula de sílice expandida se puede usar como relleno en hormigón, escayola, yeso, mortero, epoxi, poliuretano, acrilato o un aglutinante orgánico adecuado, o césped artificial o como relleno en cartuchos de filtración de agua. Ventajosamente, la partícula de sílice expandida tiene una capacidad de adsorción de fluidos significativamente reducida y puede, por ejemplo, adsorber una cantidad insignificante de aditivos de hormigón cuando se utiliza como relleno en un material de matriz de hormigón.

Ejemplo 1

Se proporcionaron prepartículas de sílice expandible sinterizando 95 % en peso de polvo de sílice, 3 % en peso de agente de expansión de polvo de SiC y 2 % en peso de humo de sílice a 710 °C en un bloque. El polvo de sílice comprende vidrio plano reciclado. El polvo de SiC tenía un diámetro de partícula de 0.01 - 2 µm. A continuación, el bloque sinterizado se trituró en prepartículas expandibles, que se filtraron de acuerdo con el diámetro de las partículas. Las prepartículas expandibles se recubrieron en seco con un recubrimiento que comprende polvo de caolín y polvo de talco, para formar partículas de sílice expandible. Las partículas de sílice expandible comprendían 91.2 % en peso de polvo de sílice, 2.88 % en peso de polvo de SiC, 1.92 % en peso de humo de sílice, 2 % en peso de polvo de caolín y 2 % en peso de polvo de talco. Las partículas de sílice expandible se precalentaron a 680 °C durante un período de 300 s, antes de calentarse a 870 °C durante 36 s. Luego se continuó calentando a 865 °C durante 45 s y a 860 °C durante 45 s, antes de que comenzara el enfriamiento, a 200 °C durante 18 s. Las partículas de sílice expandido resultantes tenían una densidad aparente (determinada de acuerdo con UNI EN 1097-6:2013, apéndice C) de 275 g/l y un diámetro (determinado de acuerdo con el método de tamizado de UNI EN 933-1: 2012) de 2 - 8 mm. Resistencia al aplastamiento de las partículas de sílice expandido, determinada de acuerdo con UNI EN 13055 -1:2003, apéndice A, párr. 4.10, se midió en 6.19 N/mm². La adsorción de agua determinada de acuerdo con UNI EN 1097-6:2013 (apéndice C - adsorción después de 5 minutos) fue del 4.4 %.

Ejemplo comparativo

Se proporcionaron prepartículas de sílice expandible sinterizando 97 % en peso de polvo de sílice y 3 % en peso de agente de expansión de polvo de SiC a 710 °C en un bloque. El polvo de sílice comprendía vidrio plano reciclado. El polvo de SiC tenía un diámetro de partícula de 0.01 - 2 µm. A continuación, el bloque sinterizado se trituró en prepartículas expandibles, que se filtraron de acuerdo con el diámetro de las partículas. A continuación, las prepartículas expandibles se recubrieron en seco con un recubrimiento que comprende polvo de caolín, para formar partículas de sílice expandibles. Las partículas de sílice expandible comprendían 93.12 % en peso de polvo de sílice, 2.88 % en peso de agente de expansión de SiC y 4 % en peso de recubrimiento de caolín. Las partículas de sílice expandible se calentaron y enfriaron de acuerdo con el mismo régimen que en el Ejemplo 1. La densidad aparente, el diámetro de partícula, la adsorción de agua y la resistencia al aplastamiento se determinaron de acuerdo con los mismos estándares citados para el Ejemplo 1. Las partículas de sílice expandidas resultantes tenían un diámetro de partículas de 2 - 8 mm, una densidad aparente de 300 g/l para el segmento con diámetros de partícula de 2 - 4 mm y una densidad aparente de 275 g/l para el segmento con diámetros de partícula de 4 - 8 mm. Las partículas de sílice expandido tenían una adsorción de agua del 24.2 % para el segmento con diámetros de partícula de 2 - 4 mm y de 21.9 % para el segmento con diámetros de partícula de 4 - 8 mm. Finalmente, las partículas de sílice expandida en el ejemplo comparativo tenían una resistencia al aplastamiento de 3.5 N/mm² para el segmento con diámetros de partícula de 2 - 4 mm y de 2.7 N/mm² para el segmento con diámetros de partícula de 4 - 8 mm.

REIVINDICACIONES

1. Partícula de sílice expandible que comprende:
 - 5 50 – 98 % en peso de polvo de sílice;
 - 0.85 – 10 % en peso de al menos un agente de expansión;
 - 0.01 – 10 % en peso de humo de sílice y
 - 10 un revestimiento, dispuesto en la superficie exterior de la partícula de sílice expandible, en el que el revestimiento comprende polvo de caolín y polvo de talco.
- 15 2. La partícula de sílice expandible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polvo de sílice comprende polvo de vidrio reciclado.
- 20 3. La partícula de sílice expandible de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el al menos un agente de expansión comprende un polvo, que comprende nitruro de aluminio, carburo de silicio, dióxido de manganeso, carbonato de sodio, carbonato de calcio y sodio, o combinaciones de los mismos; y en el que las partículas del polvo del agente de expansión tienen preferentemente un diámetro de 0.01 - 40 µm.
- 25 4. La partícula de sílice expandible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en la que el al menos un agente de expansión comprende un polvo de carburo de silicio.
5. La partícula de sílice expandible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en la que la partícula de sílice expandible tiene un diámetro de 0.25 – 5.6 mm.
- 30 6. La partícula de sílice expandible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en la que la partícula de sílice expandible tiene una densidad aparente de 0.3 – 1.7 kg/l.
7. Método para producir una o más partículas de sílice expandible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, comprendiendo el método:
 - 35 proporcionar prepartículas de sílice expandible que comprenden 50 - 98 % en peso de polvo de sílice, 0.01 - 10 % en peso de humo de sílice y 0.85 - 10 % en peso de al menos un agente de expansión; y
 - recubrir en seco la prepartícula de sílice expandible con un recubrimiento que comprende caolín y talco, para formar partículas de sílice expandible.
- 40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la etapa de proporcionar prepartículas de sílice expandible comprende:
 - 45 sinterizar o termoprensar una mezcla de polvo de sílice, humo de sílice y al menos un agente de expansión en un bloque a una temperatura por debajo de la temperatura de activación del al menos un agente de expansión; y
 - dividir el bloque en prepartículas de sílice expandible.

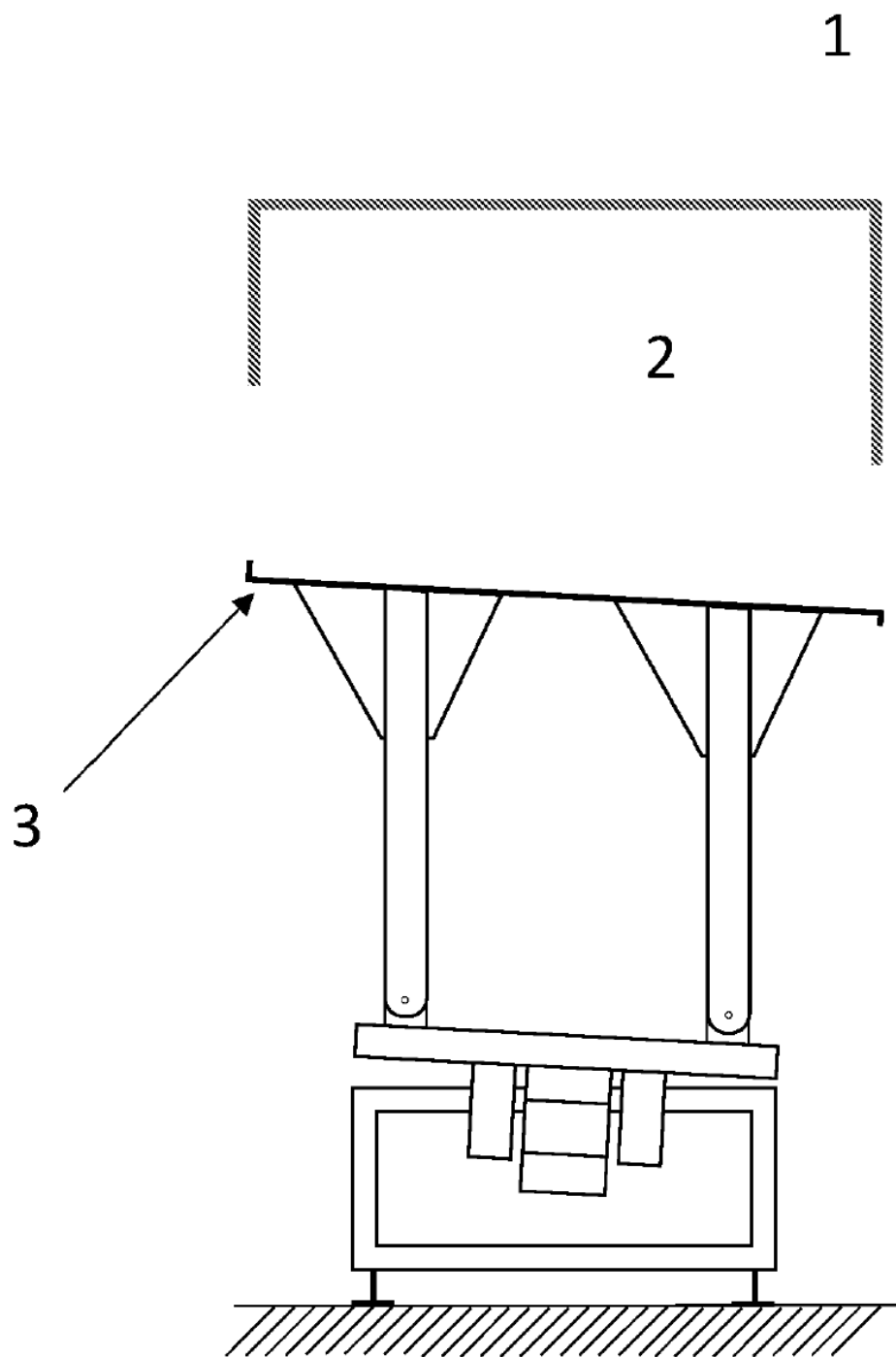


Figura 1