



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C01B 33/32</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08169</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01947</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1990 (14.11.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 38 729.1 23. November 1989 (23.11.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACHGENEI, Johannes, W. [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). NOVOTNY, Rudolf [DE/DE]; Am Rittersberg 14, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). CHRISTOPHLIEMK, Peter [DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Straße 61, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf 11 (DE). FÖLL, Jürgen [DE/DE]; Nosenbergerstraße 34, D-4000 Düsseldorf (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01947</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1990 (14.11.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 38 729.1 23. November 1989 (23.11.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACHGENEI, Johannes, W. [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). NOVOTNY, Rudolf [DE/DE]; Am Rittersberg 14, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). CHRISTOPHLIEMK, Peter [DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Straße 61, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf 11 (DE). FÖLL, Jürgen [DE/DE]; Nosenbergerstraße 34, D-4000 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01947</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1990 (14.11.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 38 729.1 23. November 1989 (23.11.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACHGENEI, Johannes, W. [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). NOVOTNY, Rudolf [DE/DE]; Am Rittersberg 14, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). CHRISTOPHLIEMK, Peter [DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Straße 61, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf 11 (DE). FÖLL, Jürgen [DE/DE]; Nosenbergerstraße 34, D-4000 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKALI METAL SILICATES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKALIMETALLSILICATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Method for producing alkali metal silicates from crystalline siliceous material and aqueous alkali metal hydroxide solution at high temperature and normal pressure, characterized in that cristobalite and/or tempered quartz sand are used as the siliceous material, and this material is reacted with aqueous, 20 to 50 wt. % sodium or potassium hydroxide solution at temperatures of 100 to 150 °C and normal pressure, the molar ratio of SiO₂ to Na₂O or K₂O in the reaction mixture being between 2:1 and 1:7.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicaten aus kristallinem SiO₂-haltigem Material und wässriger Alkalimetallhydroxid-Lösung bei erhöhter Temperatur und Normaldruck, dadurch gekennzeichnet, daß man als kristallines SiO₂-haltiges Material Cristobalit und/oder getemperten Quarzsand einsetzt und dieses Material mit wässriger, 20 bis 50 Gew.-%iger Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 150 °C und unter Normaldruck umsetzt, wobei das molare Verhältnis von SiO₂ zu Na₂O oder K₂O im Reaktionsgemisch im Bereich von 2:1 bis 1:7 liegt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicaten aus kristallinem SiO_2 -haltigem Material und wäßriger Alkalimetallhydroxid-Lösung bei erhöhter Temperatur und Normaldruck.

Alkalimetallsilicate, z.B. Wassergläser, werden in großen Mengen hergestellt und sowohl in Lösung als auch als Feststoff in vielen Bereichen eingesetzt. Dazu gehören Wasch- und Reinigungsmittel, Klebstoffe, Anstrichfarben, die Erzflotation und die Wasserbehandlung. Sie dienen auch als Rohstoffe für die Herstellung von Zeolithen sowie Kieselsäuren, -solen und -gelen (Büchner et al. "Industrielle Anorganische Chemie", Verlag Chemie, 1984, S. 333).

Wasserglas-Lösungen werden gebräuchlicherweise durch zwei physikalische Größen charakterisiert. Zum einen durch das Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, im folgenden Modul genannt, und den Feststoffgehalt, d.h. den Gewichtsanteil SiO_2 und M_2O in der Lösung, wobei M für Na oder K steht. Beide Faktoren haben Einfluß auf die Viskosität der Alkalimetallsilicat-Lösung.

Aus Tabellen und Diagrammen läßt sich die maximale Löslichkeit eines Alkalimetallsilicates mit einem bestimmten Modul ermitteln. Generell lassen sich bei höheren Alkali-Gehalten, d.h. einem niedrigeren Modul, höhere Feststoffgehalte in der Lösung erzielen. Wassergläser bis zu einem Modul von 4,3 werden über Schmelzprozesse erhalten. Solche Schmelzprozesse sind schon seit dem letzten Jahrhundert bekannt; heute gängig ist nur noch die Umsetzung von

Quarzsand mit Soda bei Temperaturen um 1500 °C (Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", C. Hanser Verlag, 4. Auflage (1983), Band 3, "Anorganische Technologie II", Seite 58 ff). Nur ein geringer Teil der so dargestellten Alkalimetallsilicate wird als Festglas verkauft. Die Hauptmenge wird anschließend in Wasser gelöst. Bei Gläsern mit einem Modul $> 2,0$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Rückflußtemperatur der Lösung nicht befriedigend, so daß ein Druckaufschluß bei 4-6 bar und 150 °C vorgezogen wird.

Niedermolekulare (Modul $< 2,7$), alkalreichere Wassergläser lassen sich auch aus Quarzsand und konzentrierter wäßriger Natriumhydroxid-Lösung hydrothermal herstellen. Wegen der niedrigen Reaktivität des Quarzsandes sind dazu erhöhte Temperaturen und erhöhter Druck notwendig. Technisch werden zwei Verfahren eingesetzt: Nickel-plattierte rotierende Drucklöser bei Temperaturen von 200 bis 220°C und Röhrenreaktoren bei Temperaturen von 250 bis 260 °C (Winnacker-Küchler, a.a.O., Seite 61 f).

Fein verteilte, amorphe Kieselsäuren lösen sich exotherm in Laugen. So werden gelegentlich besonders reine Alkalimetallsilicat-Lösungen durch Reaktion von pyrogener oder gefällter Kieselsäure mit Alkali-Lauge erhalten. Von Sonderfällen abgesehen ist dieses Verfahren zu teuer.

Amorphe Kieselsäure fällt auch bei verschiedenen technischen Prozessen als Nebenprodukt oder Abfall an. Mehrere Verfahren zum Einsatz solcher Kieselsäuren sind beschrieben.

Nach Przem. Chem. 67(8) (1988) 384-6 (Chemical Abstracts 109:213144f) können aus der Abfall-Kieselsäure der AlF_3 und HF-Herstellung mittelmodulare Natrium-Silicat-Lösungen gewonnen werden.

Staub aus der Herstellung von Ferrosilicium enthält nach JP-76 17519 (Chemical Abstracts, 86:19 116q) ca. 90 Gew.-% hoch reaktives SiO_2 , das mit 8,1 %iger Natronlauge bei Temperaturen um 90 °C zu einer Wasserglas-Lösung mit einem hohen Modul umgesetzt werden kann.

Als weiteres Alkalimetallsilicat besitzt festes, kristallines wasserfreies Natrium-Polysilicat $(\text{Na}_2\text{SiO}_2)_\infty$ technische Bedeutung als Builder-Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln. Dieses Natriumsilicat der Brutto-Zusammensetzung Na_2SiO_3 enthält unendliche Ketten von SiO_4 -Tetraedern, die über Brücken zu den Natrium-Atomen verknüpft sind. Solche Kettensilicate werden in der Mineralogie als "Inosilicate", in der Chemie als "Polysilicate" bezeichnet. Verbreitet, jedoch falsch ist auch die Bezeichnung "Metasilicat". Nachfolgend wird ausschließlich die Bezeichnung "Natrium-Polysilicat" verwendet.

Im großen industriellen Maßstab wird wasserfreies Natrium-Polysilicat durch eine Temperreaktion von Quarzsand und Soda im Drehrohrofen bei ca. 950 °C hergestellt (Büchner et al. "Industrielle Anorganische Chemie", Verlag Chemie, 1984, S. 333). Die Reaktionszeit beträgt dafür ca. 45 min. Bei noch höherer Temperatur, dann aber kürzeren Reaktionszeiten kann das Polysilicat auch durch Schmelzen von Sand und Soda erhalten werden (Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 1982, Bd. 21, S. 412).

Ferner wird in der US-PS 3,532,458 die hydrothermale Herstellung von Natrium-Polysilicat, ausgehend von Quarzsand, beschrieben. Für eine vollständige Reaktion des Quarzsandes mit wäßriger Natriumhydroxidlösung sind hierbei Temperaturen von ca. 200 °C bei erhöhtem Druck notwendig.

DE-AS 15 67 572 schlägt vor, wasserfreie, kristalline Alkalimetallsilicate, vorzugsweise Natrium-Polysilicat, dadurch herzustellen, daß man auf feinverteiltem, festem Alkalimetallsilikat, welches auf eine Temperatur von über 130 °C erhitzt ist und dauernd in Bewegung gehalten wird, durch Aufsprühen einer wäßrigen Alkalimetallsilicatlösung einen Film erzeugt, und durch einen zusätzlichen heißen Gasstrom die Verdampfung des Wassers bewirkt, wobei der Überzugs- und Trocknungsschritt solange wiederholt wird, bis die Größe der kristallinen wasserfreien Alkalimetallsilicatteilchen in gewünschtem Maße angestiegen ist. Im allgemeinen führt man hierbei einen Teil des anfallenden weitgehend wasserfreien Alkalimetallsilicates dem kontinuierlichen Prozeß als Ausgangskomponente wieder zu.

Die Nachteile dieses zuletzt genannten Verfahrens sind, daß man in dem ständig in Bewegung gehaltenen Natrium-Polysilicat eine große Anzahl von Natrium-Polysilicat Körnchen als Impfundlage braucht und daß somit ein sehr großer Anteil des gewonnenen Sprühgranulates wieder gemahlen und zurückgeführt werden muß, so daß letzten Endes die Ausbeute dieser Verfahren gering ist.

Aus der DE-PS 968 034 ist es ferner bekannt, festes, kristallwasserhaltiges Natrium-Polysilicat dadurch herzustellen, daß man feinverteilte Kieselsäure, wie Quarzsand oder Quarzmehl, und wäßrige Natronlauge in einem Verhältnis, wie es dem Verhältnis Alkalimetalloxid : SiO_2 in dem herzustellenden Produkt etwa entspricht, homogen mischt, das Gemisch kontinuierlich in ein Reaktionsrohr gegen den in diesem herrschenden Druck einfördert und es bei Temperaturen oberhalb etwa 175 °C und bei erhöhtem Druck mit der Maßgabe durch das Reaktionsrohr führt, daß eine gleichmäßige Verteilung der Kieselsäure in dem Gemisch durch Regulierung der linearen Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet ist. Anschließend läßt man das heiße Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsrohr durch ein

Entspannungsventil austreten, wobei der ursprünglich höhere Wassergehalt des gebildeten Reaktionsprodukts infolge der bei der Entspannung eintretenden Wasserverdampfung auf den gewünschten Wassergehalt des Endproduktes herabgesetzt wird. In dieser Weise ist es möglich, Natrium-Polysilicat-Hydrate mit weniger als 9 Mol Kristallwasser herzustellen.

Aus der NL-OS 78 02 697 ist es ferner bekannt, Natriumsilicatlösungen herzustellen, indem man Sand mit Natronlauge bei erhöhtem Druck und einer Temperatur von wenigstens 200 °C durch ein Rohr führt, welches zum kontinuierlichen Aufschluß von Bauxit Verwendung finden kann und z.B. aus der DE-OS 21 06 198 sowie DE-OS 25 14 339 bekannt ist. Zur Herstellung von Metasilicatprodukten arbeitet man vorzugsweise bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C; für die Herstellung von Produkten mit einem höheren Verhältnis von SiO_2 : Na_2O verwendet man vorzugsweise Temperaturen von 240 bis 280 °C. Der Druck im Rohr liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 10000 und 20000 kPa. Gemäß dem in dieser Offenlegungsschrift beschriebenen Verfahren werden jedoch nur Lösungen und keine festen Produkte hergestellt.

DE-OS 31 24 893 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natrium-Polysilicat durch Behandlung von Quarzsand und/oder Quarzmehl mit konzentrierter wäßriger Natronlauge unter Druck bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 400 °C.

RO 75620 (Chemical Abstracts 100: 24023u) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kristallinem Natrium-Polysilicat mit einem Modul von 1 : 1 aus Siliciumdioxid enthaltenden Abfällen aus der Düngemittelherstellung. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Natrium-Polysilicat enthaltende Lösung zunächst filtriert werden muß, um Verunreinigungen zu entfernen, bevor das

Filtrat aufkonzentriert wird. Anschließend erfolgt die Kristallisation beim Abkühlen der Lösung auf eine Temperatur von 10 bis 15 °C.

SU-434060 (Chemical Abstracts 82: 45938w) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Polysilicat aus Vulkanasche.

JP-73/16438 (Chemical Abstracts 80: 17050r) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Natrium-Polysilicat enthaltenden Lösungen aus Rauchgasrückständen.

Diese drei letztgenannten Verfahren besitzen jedoch den Nachteil, daß die eingesetzten SiO₂-Quellen verunreinigt sind und die Abtrennung der Verunreinigungen erhebliche Schwierigkeiten bereitet, so daß sich diese Verfahren bisher nicht durchsetzen konnten (Winnacker-Küchler, a.a.O., Seite 61).

Demgegenüber ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicat-Lösungen und -Suspensionen zu entwickeln, welches unter Verwendung von kristallinem SiO₂-Material bei Normaldruck und Anwendung relativ niedriger Temperaturen bei kurzen Reaktionszeiten durchführbar ist.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicaten aus kristallinem SiO₂-haltigem Material und wäßriger Alkalimetallhydroxid-Lösung bei erhöhter Temperatur und Normaldruck, dadurch gekennzeichnet, daß man als kristallines SiO₂-haltiges Material Cristobalit und/oder getemperten Quarzsand einsetzt und dieses Material mit wäßriger, 20 bis 50 Gew.-%iger Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 150 °C und unter Normaldruck umsetzt, wobei das

molare Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O oder K_2O im Reaktionsgemisch im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 7 liegt.

Verglichen mit Quarz besitzt Cristobalit (oder Tridymit) wegen seiner offeneren Struktur (Dichte von Quarz = $2,65 \text{ g/cm}^3$, Cristobalit/Tridymit = $2,3 \text{ g/cm}^3$) eine höhere Reaktivität. Neben Cristobalit kann für das erfindungsgemäße Verfahren auch Tridymit, gegebenenfalls zusammen mit amorphem Siliciumdioxid, eingesetzt werden, der ebenfalls wegen seiner im Vergleich zu Quarz offeneren Struktur eine höhere Reaktivität zeigt. Ähnlich verhalten sich auch getemperte Quarzsande, d.h. Quarzsande, die oberhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei 1300 bis $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, unter Zusatz von katalytischen Mengen Alkali getempert wurden und sich aus Cristobalit, Tridymit und gegebenenfalls amorphem Siliciumdioxid zusammensetzen. Durch Tempern von Quarzsand erhält man, wie in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 39 38 730.5 beschrieben, reaktive SiO_2 -Phasen, die sich unter anderem aus Cristobalit, Tridymit und amorphem SiO_2 zusammensetzen. Gegenstand dieser Patentanmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliciumdioxid-Phasen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von SiO_2 zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0025 und 1 : 0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Im Zusammenhang mit der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ausdrücklich auf die Offenbarung dieser Patentanmeldung Bezug genommen.

Die getemperten Quarzsande werden aus wenig verunreinigten Ausgangsverbindungen gewonnen, d.h. Quarzsanden, wie sie auch zur Wasserglasherstellung im Schmelzprozeß Verwendung finden. Dies bietet den Vorteil, daß beim Aufarbeiten, d.h. gegebenenfalls dem Filtrieren der Alkalimetallsilicat-Lösungen, keine zusätzlichen Rückstände anfallen und somit eine bereits ausgereifte Technik eingesetzt werden kann. Dies steht im Gegensatz zu der bereits besprochenen problematischen Aufarbeitung der Alkalimetallsilicatlösungen, die aus Abfall-Kieselsäuren gewonnen werden.

Die zum Aufschluß eingesetzten wäßrigen Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen besitzen eine Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, für NaOH insbesondere eine Konzentration von 40 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 50 Gew.-% Natriumhydroxid, was dem technisch verfügbaren Produkt entspricht. Die Konzentration der Kaliumhydroxid-Lösung beträgt vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-%, insbesondere 47 bis 50 Gew.-%.

Die getemperten Quarzsande werden mit wäßrigem Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei der Siedetemperatur der jeweiligen Lauge bzw. der entstehenden Alkalimetallsilicat-Lösung oder -Suspension zur Reaktion gebracht (vgl. Beispiele, Tabelle 1). Die Siedetemperatur beträgt dabei, je nach Salzgehalt der Lösung, zwischen 150 und 100 °C und ist, da sich der Salzgehalt während des Reaktionsverlaufs ändert, nicht konstant.

Beispielhaft für den getemperten Quarzsand fand Cristobalit als SiO₂-Quelle Einsatz. Die Teilchengröße betrug im allgemeinen 0,1 bis 0,8 mm.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen und eignet sich in Abhängigkeit

vom eingesetzten SiO_2 /Alkalimetalloxid-Modul zur Herstellung von Alkalimetallsilicat-Suspensionen oder -Lösungen. Mit Natriumhydroxid resultieren im Modulbereich $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 1,2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1, Suspensionen von Natriumpolysilicat; d.h. das Natriumpolysilicat fällt als feste, kristalline Phase an. Bei einem Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 2 : 1 bilden sich amorphe Natriumsilicate, die gleichfalls in fester Form, d.h. als Suspension, anfallen. In Modulbereichen $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 1 : >2, d.h. von 1 : >2 bis 1 : 7, hingegen werden mit Natriumhydroxid lösliche, alkalireiche Natriumsilicate, d.h. wäßrige Natronwasserglaslösungen, erhalten.

Mit Kaliumhydroxid resultieren bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens über den gesamten Modulbereich $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ von 2 : 1 bis 1 : 7 ausschließlich lösliche alkalireiche Kaliumsilicate, d.h. wäßrige Kaliwasserglaslösungen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß man das kristalline SiO_2 -haltige Material mit wäßriger Natriumhydroxidlösung umsetzt, wobei das molare Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O im Reaktionsgemisch im Bereich von 1,2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1, liegt.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man das kristalline SiO_2 -haltige Material mit wäßriger Natriumhydroxidlösung umsetzt, wobei das molare Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O im Reaktionsgemisch 2 : 1 beträgt.

In Tabelle 2 (vgl. Beispiele) sind in Abhängigkeit vom Einsatz-Modul und von der Konzentration des Alkalimetalhydroxids die Zeiten

wiedergegeben, die zur vollständigen Auflösung des eingesetzten SiO_2 notwendig waren.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich - gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung - getemperter Quarzsand auch bei einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 2 : 1 noch drucklos innerhalb von drei Stunden vollständig in 50 %iger Natronlauge löst. Mit einem Feststoffgehalt von 65 % ist die Löslichkeit des gebildeten Alkalimetallsilicats deutlich überschritten, und man erhält gegen Ende der Reaktion eine zähe Masse, die kaum noch rührbar ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß sich das eingesetzte SiO_2 ohne Druckanwendung zu Natriumsilicat umsetzen läßt, das in Wasser ohne weiteres löslich ist.

Aus den Beispielen (Tabelle 2) ist klar ersichtlich, daß bei der Verringerung des zu erzielenden Moduls (also weniger SiO_2 bezogen auf Na_2O) die Zeit bis zur vollständigen Lösung des SiO_2 abnimmt. Andererseits nimmt die Lösegeschwindigkeit mit abnehmender Konzentration des Alkalimetallhydroxids auch ab.

Der besondere Vorteil dieses Verfahrens wird beim Vergleich der Werte aus Tabelle 3 (Vergleichsbeispiele) deutlich. Man erkennt, daß sich unbehandelter Quarzsand wesentlich langsamer in Natronlauge löst. Bei einem Modul von 1 : 1 hingegen sind getemperte Quarzsande innerhalb von 2 Stunden vollständig in siedender 50 %iger Natronlauge gelöst. Quarzsand ist dagegen nach 6,5 Stunden nur zu 43 % gelöst, Quarzmehl mit einer größeren Oberfläche ist nach 6 Stunden auch nur zu 62 % abreagiert.

Das Verfahren wird zur Erzielung einer möglichst hohen Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft bei der Siedetemperatur der wäßrigen Alkalimetallhydroxid-Lösung bzw. der entstehenden

Alkalimetallsilicat-Lösung oder -Suspension durchgeführt. Niedrigere Temperaturen verlangsamen die Reaktion. Höhere Temperaturen würden zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, setzen jedoch erhöhten Druck und somit Druckbehältnisse voraus, die solch einen Prozeß weniger wirtschaftlich gestalten. Wenn im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren von Normaldruck die Rede ist, so wird hierunter der übliche Umgebungsdruck von ca. 1 bar verstanden. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß im Sinne der vorliegenden Erfindung ohne erhöhten Druck gearbeitet wird.

In den Versuchen 1, 2, 4 bis 7 und 10 (vgl. Beispiele, Tabelle 2) war die Löslichkeit des gebildeten Natriumsilicats überschritten. Bei den Versuchen 1 und 2 mit dem Modul 2 : 1 war der noch warm abgetrennte Feststoff röntgenamorph.

Bei den Reaktionen mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 1,2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1, bildete sich festes, kristallines Natrium-Polysilicat, Na_2SiO_3 , das mittels Röntgenbeugungs-Diagrammen charakterisiert wurde (Vergleich zu JCPDS-Datei Nr. 16-818 - Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Das Silicat war gut wasserlöslich und hatte nach dem Trocknen unlösliche Anteile von 0,015 bis 0,18 %. Das gleiche kristalline Silicat wurde bei den Reaktionen mit 50 %iger Natronlauge und Einsatzverhältnissen $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 1 : 1,5 und 1 : 2 erhalten (Versuche 7 und 10).

Die erhaltenen Natriumsilicat-Suspensionen können durch Zugabe von Wasser verdünnt werden, bis die Löslichkeit der Alkalimetallsilicate unterschritten ist.

Bei weiteren Versuchen mit den höheren Alkali-Gehalten, d.h. Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : >2$, bildeten sich Natriumsilicatlösungen mit geringen unlöslichen Anteilen, die von Verunreinigungen der

Ausgangsverbindungen herrühren. Die wenig trüben Lösungen können durch Filtration geklärt werden. Auch bei den mit Kaliumhydroxid durchgeführten Versuchen 22 bis 24 (vgl. Beispiele, Tabellen 1 und 2) bildeten sich Lösungen von Kaliumsilicat, die gleichfalls nahezu klar waren.

Wie vorstehend beschrieben wurde überraschend gefunden, daß sich die erhöhte Reaktivität der angeführten Verbindungen, d.h. von Cristobalit und/oder getempertem Quarzsand, zur Herstellung von festem, kristallinem Natrium-Polysilicat vorteilhaft nutzen läßt. Des weiteren ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Natrium-Polysilicat nicht notwendig, durch einen der Kristallisation vorgeschalteten Reinigungsschritt das erhaltene Polysilicat zu reinigen.

Die bevorzugte Einsatzmöglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Natrium-Polysilicaten wird anhand von weiteren Beispielen (Tabelle 4) demonstriert. Auch bei dieser bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Durchführung des Verfahrens im Temperaturbereich von 100 ° bis 150 °C bei Normaldruck. In diesem Temperaturbereich läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren im offenen Reaktionsgefäß durchführen, da der hohe Salzgehalt des Reaktionsgemisches eine Verschiebung des Siedepunktes des wäßrigen Reaktionsgemisches zu höheren Temperaturen hin bedingt. So kann beispielsweise bei der Reaktion von Cristobalit mit wäßriger 50 Gew.-%iger Natronlauge im molekularen Verhältnis von SiO_2 : Na_2O von 1 : 1 bei einer anfänglichen Temperatur von etwa 150 °C und bei Normaldruck (1 bar) nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden ein Natrium-Polysilicat gewonnen werden, welches wasserunlösliche Rückstände von nur noch 0,015 Gew.-% enthält.

Wie anhand der Beispiele (Tabelle 4) näher ausgeführt wird, wurde zur Durchführung des Verfahrens Cristobalit oder getemperter Quarzsand, d.h. Cristobalit, Trydimit und amorphes Siliciumdioxid, mit den angegebenen Mengen wäßriger Lauge zur Reaktion gebracht. Die Reaktionen wurden bei Normaldruck in einem Glaskolben durchgeführt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nach Beendigung der Reaktion zur Herstellung von festem, kristallinem Natrium-Polysilicat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Modul = 1 : 1) die noch 70 bis 130 °C, vorzugsweise 90 bis 110 °C, warme Suspension über eine Nutsche filtriert. Eine Aufkonzentration oder Abkühlung der Reaktionslösung zur Einleitung oder Verbesserung der Kristallisation ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht notwendig. Das bei der Filtration anfallende Filtrat (Mutterlauge) wird vorzugsweise nach Aufkonzentration in das Verfahren zurückgeführt. Das als Filtrerrückstand zurückbleibende Natrium-Polysilicat wird in der Regel noch warm (bei 70 bis 90 °C) zerkleinert und anschließend bei vermindertem Druck (1333 Pa bis 26664 Pa) unter erhöhter Temperatur (100 bis 150 °C) zu wasserfreiem Natrium-Polysilicat getrocknet. Die Dauer der Trocknung kann zwischen 5 und 15 h betragen. Unter dem mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen "wasserfreien Natrium-Polysilicat" wird ein Natrium-Polysilicat verstanden, welches durchschnittlich nicht mehr als 5 Gew.-% und vorzugsweise weniger als 3,5 Gew.-% Wasser enthält. Der Wassergehalt wurde durch Bestimmung des Glühverlustes beim Erhitzen auf 1000 °C bestimmt. In Röntgenbeugungsdiagrammen ist nur kristallines wasserfreies Natrium-Polysilicat zu erkennen (Vergleich mit JCPDS-Datei Nr. 16-818).

In der gleichen Weise können auch die mit einem Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 2 : 1 erhaltenen Suspensionen von amorphem Natriumsilicat aufgearbeitet werden.

Der besondere Vorteil des Verfahrens ist aus den Beispielen 25, 26 und 28 zu erkennen, in denen der getemperte Quarzsand drucklos mit Natronlauge direkt zu Natrium-Polysilicat umgesetzt wurde. Auch hier wird das Natrium-Polysilicat in praktisch quantitativer Reaktion erhalten. In den Beispielen 25 und 26 wurde die Reaktionssuspension bis zur Siedetemperatur bei Normaldruck erhitzt. Dabei verringerte sich der Siedepunkt mit dem Verlauf der Reaktion, da das Natriumhydroxid abreagiert. In Beispiel 27 wurde die Suspension bei einer Temperatur von 100 °C gehalten. Diese Temperatur ist für eine vollständige Umsetzung innerhalb von 2 h nicht ausreichend. Beispiel 28 belegt, daß ein aus Cristobalit, Tridymit und amorphem Siliciumdioxid bestehender getemperter Quarzsand die gleiche Reaktivität wie Cristobalit besitzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicaten ist es demnach möglich, drucklos und in Abhängigkeit vom gewählten $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Modul zu Suspensionen von amorphem Natriumsilicat oder kristallinem Natrium-Polysilicat zu gelangen, die anschließend, wenn gewünscht, durch geeignete bekannte Verfahren entwässert werden können. Auch eröffnet sich hiermit die Möglichkeit, drucklos, d.h. bei Normaldruck, Lösungen von alkali-reicheren Natrium- oder Kaliumsilicaten herzustellen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken.

Beispiele

Die Versuche wurden in einem 1 l-Glas-Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, Fügelrührer und Thermometer, bei Normaldruck durchgeführt. Der Kolben wurde über in einem Heizpilz erhitzt.

Die wäßrige Alkalimetallhydroxid-Lösung (z.B. 50 Gew.-% NaOH, techn. oder 47 Gew.-% KOH, techn., oder mit Wasser entsprechend verdünnte Lösungen) wurde vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Danach wurde die abgewogene Menge Cristobalit zugegeben. Die Siedetemperatur nahm mit dem Verlauf der Reaktion ab, da die eingesetzte Alkalimetall-Lauge zu dem Alkalimetallsilicat (z.B. Natriumsilicat) reagierte. Die Reaktionszeit betrug 30 bis 350 Minuten, vorzugsweise 30 bis 210 Minuten.

Die Ansatzverhältnisse für die einzelnen Versuche 1 bis 24 (1 bis 21 mit NaOH; 22 bis 24 mit KOH) sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Tabelle 2 zeigt die Reaktionsparameter dieser Versuche. In Tabelle 3 finden sich Werte für entsprechende Vergleichsbeispiele, bei denen anstelle von Cristobalit Quarz bzw. Quarzmehl als SiO₂-Quelle eingesetzt wurde.

Tabelle 1:

Ansatzverhältnisse zur Herstellung von Alkalimetallsilicat-Lösungen
und -Suspensionen

Versuch Nr.	getemp. Quarzsand [g]	NaOH (50 Gew.-%ig) [g]	H ₂ O [g]
1	525	700	-
2	420	560	140
3	240	320	213
4	250	700	-
5	200	560	140
6	170	490	210
7	175,3	700	-
8	140,2	560	140
9	105,2	420	280
10	131,5	700	-
11	105,2	560	140
12	78,9	420	280
13	87,6	700	-
14	70,1	560	140
15	52,6	420	280
16	52,6	700	-
17	42,1	560	140
18	31,6	420	280
19	30,1	560	140
20	22,5	420	280
21	15	280	420

FORTSETZUNG

FORTSETZUNG Tabelle 1

Versuch Nr.	getemp. Quarzsand [g]	KOH (47 Gew.-%ig) [g]	H ₂ O [g]
22	176	700	-
23	112,4	447	253
24	44,6	500	-

Um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen wurden regelmäßig Proben der Reaktionsmischung entnommen (ca. 3 ml). Diese Proben wurden mit Wasser auf ca. 50 ml verdünnt und mit einer 0,1 n Salzsäure-Lösung auf den M₂O-Gehalt titriert. Zugabe von festem NaF zu diesen Probenlösungen ermöglichte die titrimetrische Bestimmung des Gehaltes an gelöstem SiO₂. Mit diesen beiden Meßgrößen läßt sich der Modul der Alkalimetallsilicat-Lösung bzw. -Suspension errechnen. Nach Erreichen des angestrebten Moduls, der durch die Wahl der Ausgangskonzentrationen bestimmt war, wurde die Reaktion unterbrochen. Gegen Ende der Reaktion blieb die Siedetemperatur der Reaktionsmischung ebenfalls konstant.

In den Versuchen 1, 2, 4 bis 7 und 10 wurde die Reaktionssuspension auf ca. 90 °C herabgekühlt und über eine Nutsche abfiltriert. Das als Filterrückstand zurückbleibende Natrium-Silicat wurde in der Regel noch warm zerkleinert und anschließend bei vermindertem Druck unter erhöhter Temperatur (100 bis 150 °C) getrocknet. Zur Bestimmung der unlöslichen Anteile wurden 10 g des getrockneten Filterrückstandes in 1000 ml bei 60 °C für 5 min gerührt und über einen aschefreien Filter abfiltriert. Dieser Filter wurde verascht und der verbliebene Rückstand ausgewogen.

Tabelle 2:

Reaktionsparameter zur Herstellung von Alkali-Silicat-Lösungen und -Suspensionen

Versuch Nr.	Modul	Konz. der NaOH [Gew.-%]	Feststoff- gehalt [Gew.-%]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	
1	2 : 1	50	65	146-112	180	röntgenamorphen Feststoff als
2	"	40	57	131-107	310	Rückstand isoliert
3	"	30	47	118-104	(330)	bei einem Modul von 1,86 abgebrochen
4	1 : 1	50	55	146-117	120)
5	"	40	46	131-113	180	kristallines Na ₂ SiO ₃
6	"	35	41	122-110	210	als festen Rückstand isoliert
7	1 : 1,5	50	51	146-124	90	Rückstand: krist. Na ₂ SiO ₃
8	"	40	43	131-117	115	
9	"	30	33	118-110	170	
10	1 : 2	50	48	146-129	60	Rückstand: krist. Na ₂ SiO ₃
11	"	40	40	131-120	105	
12	"	30	31	118-112	180	

FORTSETZUNG Tabelle 2

Versuch Nr.	Modul	Konz. der NaOH [Gew.-%]	Feststoff- gehalt [Gew.-%]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
13	1 : 3	50	46	146-134	55
14	"	40	37	131-123	105
15	"	30	29	118-114	180
16	1 : 5	50	43	146-138	36
17	"	40	35	131-126	55
18	"	30	27	118-114	135
19	1 : 7	40	34	131-126	60
20	"	30	26	118-115	115
21	"	20	17	108-107	180
Konz. der KOH [Gew.-%]					
22	1 : 1	47	51	138-118	330
23	"	30	36	113-107	(550) bei einem Modul von 0,77 abgebrochen
24	1 : 3	47	47	140-131	165

Tabelle 3: Vergleichsbeispiele

Einsatzmodul	Konz. der Natron- lauge [Gew.-%]	Reaktions- zeit [min]	erreichtes Modul	Anteil des ge- lösten SiO ₂ [%]
<u>Quarz:</u>				
2 : 1	50	380	0,55	28
1 : 1	50	390	0,43	43
1 : 2	50	360	0,31	62
1 : 5	50	210	0,16	80
<u>Quarzmehl:</u>				
1 : 1	50	360	0,62	62

Herstellung von Natrium-Polysilicat

Reaktionsparameter der einzelnen Beispiele werden in der Tabelle 4 wiedergegeben. Die Reaktionen wurden auf zwei Wegen durchgeführt:

A: Dreihalskolben mit Flügelrührer, Thermometer und Rückflußkühler, Heizpilz.

B: Analog A, aber beheizbar über Ölbad.

Versuche 25 bis 27 beziehen sich auf Reaktionen mit Cristobalit, Versuch 28 betrifft die Reaktion von getempertem Quarzsand (1400 °C, 5 Gew.-% NaOH-Zusatz), bestehend aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliciumdioxid und geringen Natriumsilicatanteilen.

Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgte in allen Fällen nach der Zerkleinerung und Trocknung des Filtrerrückstandes.

Tabelle 4:

Ver- such Nr.	Typ getemper- ter Quarz [g]	NaOH (50 Gew.-%) [g]	zeit [h]	Temp. [°C]	Glühver- lust ¹⁾ [%]	unlöslich ²⁾ [%]
25	A	307	2	135-115	3,2	0,18
26	A	287	2	135-115	3,4	0,015
27	B	285	2	100	n.b.	25,0
28	B	273	3	125-115	2,9	0,38

1) Glühverlust bei 1000 °C ermittelt.

2) Unlösliche Anteile (10 g Probe in 1000 ml Wasser, 5 min 60 °C).

n.b. = nicht bestimmt, da die Reaktion in diesen Beispielen nicht vollständig abgelaufen ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsilicaten aus kristallinem SiO_2 -haltigem Material und wäßriger Alkalimetallhydroxid-Lösung bei erhöhter Temperatur und Normaldruck, dadurch gekennzeichnet, daß man als kristallines SiO_2 -haltiges Material Cristobalit und/oder getemperten Quarzsand einsetzt und dieses Material mit wäßriger, 20 bis 50 Gew.-%iger Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 150 °C und unter Normaldruck umsetzt, wobei das molare Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O oder K_2O im Reaktionsgemisch im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 7 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als getemperten Quarzsand Cristobalit, Tridymit, oder deren Gemische, gegebenenfalls zusammen mit amorphem Siliciumdioxid, einsetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung eine Konzentration von 40 bis 50 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das kristalline SiO_2 -haltige Material mit wäßriger Natriumhydroxidlösung umsetzt, wobei das molare Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O im Reaktionsgemisch im Bereich von 1,2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1, liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das kristalline SiO_2 -haltige Material mit wäßriger Natriumhydroxidlösung umsetzt, wobei das molare Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O im Reaktionsgemisch 2 : 1 beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Suspensionen von festem, kristallinem Natrium-Polysilicat oder festem, amorphem Natriumsilicat bei einer Temperatur von 70 bis 130 °C, vorzugsweise 90 bis 110 °C, filtriert und gegebenenfalls die anfallende Mutterlauge aufkonzentriert und in das Verfahren zurückführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01947

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 01 B 33/32		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 01 B 33/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	Chemical Abstracts, Volume 78, No. 8 26 February 1973, (Columbus, Ohio, US), V.A. Avakov: "Comparative solubility of some silica modifications", see page 222, abstract 47018n, & Stroit. Mater. 1972, (11), 35-6 --	1
A	Chemical Abstracts, Volume 91, No. 18, 29 October 1979, (Columbus, Ohio, US), V.A. Afanas'eva et al.: "Study of tripoli solubility in the production of glass", page 105, abstract 142684d, & Steklo Keram. 1979, (7), 10-12 --	
A	DE, A, 1900066 (COLUMBIAN CARBON CO.) 28 August 1969 -----	
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
4 March 1991 (04.03.91)	15 April 1991 (15.04.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001947

SA 42365

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 20/03/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.


Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 1900066	28-08-69	GB-A- 1216124	16-12-70

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 90/01947**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 01 B 33/32		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 01 B 33/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	Chemical Abstracts, Band 78, Nr. 8, 26. Februar 1973, (Columbus, Ohio, US), V.A. Avakov: "Comparative solubility of some silica modifications", siehe Seite 222, Zusammenfassung 47018n, & Stroit. Mater. 1972, (11), 35-6 --	1
A	Chemical Abstracts, Band 91, Nr. 18, 29. Oktober 1979, (Columbus, Ohio, US), V.A. Afanas'eva et al.: "Study of tripoli solubility in the production of glass", Seite 105, Zusammenfassung 142684d, & Steklo Keram. 1979, (7), 10-12 --	
A	DE, A, 1900066 (COLUMBIAN CARBON CO.) 28. August 1969 -----	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
4. März 1991	15. 04. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	F.W. HECK	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9001947

SA 42365

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 20/03/91

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 1900066	28-08-69	GB-A- 1216124	16-12-70

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82