

24 08



442078

P.- 61.567
BA 46411/74

442,078

Int. Cl.²: C01F//C04B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de FISONS LIMITED

entidad británica

establecida en Fison House, 9 Grosvenor Street, Londres,
Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SULFATO DE
CALCIO HEMIHDRATO Y/O SULFATO CALCICO ANHIDRITA"



La presente invención se refiere a un procedimiento y a los productos del mismo.

En la solicitud de patente española 439.139 presentada el día 4 de Julio de 1.975 se ha descrito un procedimiento mejorado para producir ácido fosfórico, en el que las proporciones en peso ideales, totales, de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ y de SiO_2 reactivo:F de la carga de fosfato mineral, se ajustan para que estén comprendidas entre 1:75 a 1:10 y hasta 1:1 respectivamente. Este ajuste puede ser conseguido añadiendo Al_2O_3 y SiO_2 reactivo al fosfato mineral durante o después de su beneficio en la mina, durante el proceso de producción de ácido fosfórico o en algún punto intermedio; o reteniendo las proporciones deseadas de Al_2O_3 y SiO_2 reactivo durante el beneficio, por ejemplo no eliminando tanto material fino (que es habitualmente rico en Al_2O_3) como es usual. Un método de operación preferido es añadir un silicato de aluminio (en especial una arcilla plástica) al sistema de reacción de ácido fosfórico, preferiblemente en cantidad tal para elevar la proporción en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ o bien a un valor comprendido entre 1:66 y 1:15 (en especial de 1:55 a 1:30) o, si ya se encuentra dentro de esa zona, a un valor superior dentro de la zona; y elevar la proporción en peso de $\text{SiO}_2:\text{F}$ a un valor comprendido entre 0,5:1 y 0,1:1 (en especial de 0,3:1 a 0,14:1). Por conveniencia, el procedi-



miento descrito en las Solicitudes de patente para la producción de ácido fosfórico y cristales de yeso, será denominado en esta Memoria el "procedimiento mejorado anterior".

5 Se ha encontrado que los cristales de yeso producidos mediante el procedimiento mejorado anterior son de uso particular en la producción de artículos para enlucido, por ejemplo productos para la construcción, en especial productos para enlucir (p.e. cartón-yeso y seme-
10 jantes) y bloques para la construcción, ya que los cristales de yeso se obtienen habitualmente en una forma que se lava con facilidad y por tanto pueden ser purificados para el uso. Esto está en contraposición con los cristales de yeso producidos mediante otros procedimientos que
15 pueden ser difíciles de lavar o purificar de otro modo y son, por consiguiente, inadecuados para uso comercial en la fabricación de productos para la construcción. Además, se ha encontrado sorprendentemente que los cristales de yeso producidos mediante el procedimiento mejorado ante-
20 rior, contienen una cantidad de aluminio cristalizado conjuntamente más pequeña de lo que era de esperar, habitualmente menos de la que se encuentra presente en los cristales obtenidos sin la adición de arcilla plástica. Esto es sumamente inesperado ya que se añade Al_2O_3 al sistema y
25 todavía se obtiene un contenido de Al_2O_3 más bajo, en los



cristales producidos con ello. El nivel, más bajo, de Al_2O_3 cristalizado conjuntamente, es beneficioso en los productos para la construcción, puesto que la suspensión de hemihidrato y/o anhidrita obtenida a partir de tales cristales, se hace insensible a los retardadores de fraguado, si se encuentran presentes cantidades grandes de Al_2O_3 . Usando el yeso procedente del proceso mejorado anterior puede obtenerse una suspensión con sensibilidad mejorada a los retardadores de fraguado.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir una suspensión adecuada para usar en la fabricación de productos, para la construcción, que comprende convertir los cristales de yeso producidos mediante el procedimiento mejorado anterior, en una suspensión acuosa de sulfato de calcio hemihidrato y/o anhidrita. Para formar el producto para la construcción u otro artículo, esta suspensión se moldea o cuele en la forma deseada.

Los cristales del procedimiento mejorado anterior son producidos en algunos casos, en una forma nueva, que se caracteriza porque al menos el 50% en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado tiene una proporción de longitud a anchura comprendida entre 1:1 a 1:3, porque los cristales de sulfato de calcio dihidratado tienen un espesor medio comprendido entre 3 y 10 micrometros,



5 y porque inicialmente, por lo menos el 15%, típicamente del 40 al 80%, en peso de los cristales del sulfato de calcio dihidratado se encuentran al estado de maclas de forma de X y/o aglomerados de cristales que irradian desde un núcleo (denominados colectivamente más adelante en esta Memoria cristales "maclados").

10 Por consiguiente, la presente invención proporciona también un procedimiento para producir una suspensión adecuada para usar en la fabricación de productos para la construcción, que comprende convertir cristales de yeso, que se caracterizan porque por lo menos el 50% en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado tienen una proporción de longitud a anchura comprendida entre 1:1 y 1:3, porque los cristales de sulfato de calcio dihidratado tienen un espesor medio comprendido entre 15 3 y 10 micrometros, y porque inicialmente por lo menos el 15%, típicamente de 40 a 80%, en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado, están en forma de cristales "maclados", en una suspensión acuosa de cristales de sulfato de calcio hemihidrato y/o anhídrita. Esta suspensión se moldea o configura después en la forma deseada, para dar lugar al producto para la construcción u otro artículo.

25 Para preparar la suspensión es necesario convertir el yeso en sulfato de calcio hemihidrato y/o anhi-



21.00

5 drita y la invención proporciona también un procedimiento para preparar sulfato de calcio hemihidrato y/o anhidrita, que comprende tratar cristales de yeso obtenidos mediante el procedimiento mejorado anterior y/o caracterizado porque por lo menos el 50% en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado tienen una proporción de longitud a anchura comprendida entre 1:1 y 1:3, porque los cristales de sulfato de calcio dihidratado tienen un espesor medio comprendido entre 3 y 10 micrometros, y porque
10 al menos el 15%, típicamente de 40 a 80%, en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado se encuentran en forma de cristales "maclados", para convertir el sulfato de calcio dihidratado en sulfato de calcio hemihidrato y/o anhidrita.

15 Los cristales de yeso se tratan preferiblemente antes de la conversión para eliminar de ellos por lo menos algunas de las impurezas, por ejemplo impurezas carbonosas, ácido fosfórico y/o fluorosilicatos. Este tratamiento comprende habitualmente lavado, que puede ser llevado a cabo de cualquier modo adecuado, por ejemplo sus-
20 pendiendo los cristales en agua una o más veces y separando después los cristales del agua, por ejemplo por filtración; o separando las impurezas de los cristales con una corriente ascendente de agua de lavado.

25 Alternativamente, los cristales pueden ser sus-



pendidos en agua y después pueden ser hechos pasar a través de uno o más hidrociclones o centrífugas de decantación continua. Usando un hidrociclón es posible separar algunos de los cristales muy finos y/o muy gruesos, dando

5 lugar a cristales lavados que tienen un intervalo de tamaño predominante de 6 a 160 micrometros, lo que se ha encontrado que mejora con frecuencia la resistencia del producto obtenido. Si es necesario, los cristales pueden ser

10 molidos en algún punto durante o después del proceso de lavado para asegurar que se consiga el tamaño de cristal deseado. La molturación puede llevarse a cabo en un molino húmedo o en un molino seco, por ejemplo un molino de bolas o de martillos. También se prefiere neutralizar los

15 ácidos libres existentes en los cristales, por ejemplo mediante la adición de un álcali, p.e. cal, carbonato de calcio y semejantes, durante el lavado y/o la molturación de los cristales. Se apreciará que los cristales "maclados" en la forma primitiva del yeso, pueden ser rotos durante estas operaciones y que los cristales de yeso calcinados,

20 pueden no contener una proporción significativa de cristales "maclados".

El lavado de los cristales puede ser llevado a cabo a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, por ejemplo hasta 90°C, aun cuando se prefiere operar a una

25 temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y



5 40°C. Después de lavar los cristales pueden ser desprovistos de agua, p. e. hasta un contenido de agua comprendido entre 10 y 20% usando un filtro o una centrífuga. Ya que el agua se separa de los cristales con facilidad, es posible producir cristales más secos que hasta la fecha, y esto puede ser beneficioso cuando los cristales lavados hayan de ser secados seguidamente o almacenados durante algún tiempo antes de su conversión en la forma hemihidrato o anhidrita.

10 Los cristales de yeso, después de lavar si es necesario, se convierten en la forma hemihidrato o anhidrita habitualmente mediante deshidratación directa. Esta conversión puede ser conseguida calentando los cristales en estado sustancialmente seco. La calcinación en
15 seco se lleva a cabo convenientemente cargando los cristales a un tubo rotatorio calentado a 100 - 700°C por ejemplo entre 120 y 160°C aproximadamente, para el hemihidrato, y de 400 a 600°C para la anhidrita, para eliminar gran parte del agua de cristalización. Se prefiere que el agua fi-
20 nal, global, de cristalización de los cristales no se reduzca a un promedio de menos de 0,4 proporciones molares por proporción molar de CaSO_4 para la forma hemihidrato. Si se desea, pueden mezclarse aditivos con los cristales antes de que sean calcinados para ayudar a la eliminación
25 de agua y/o para estabilizar la forma hemihidrato produci-

da. Son típicos de tales aditivos la queratina, el hexametáfosfato de sodio, el bórax y/o el acetato de calcio.

5 Alternativamente, los cristales de sulfato de calcio dihidratado pueden ser sometidos a calcinación en húmedo. En ésta, los cristales de dihidrato se mezclan con un ácido acuoso, típicamente ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico, diluidos, a una concentración tal que proporcione un pH comprendido entre 1 y 6 y un contenido de sólidos de 5 a 30% en peso en la mezcla; y la mezcla se calienta. De preferencia el calentamiento se lleva a cabo a una presión superior a la atmosférica, por ejemplo entre 200 y 1000 RN/M^2 , y a una temperatura comprendida entre 105 y 170°C, de preferencia entre 110 y 150°C. De nuevo, si se desea pueden ser incorporados aditivos a la mezcla que ha de ser calcinada, por ejemplo compuestos de sílice reactiva, bórax, alcoholaril-sulfonatos, líquidos residuales de sulfito, hidróxido de calcio, cemento Portland, urotropina y sales férricas. El producto de calcinación se trata después para recuperar los cristales de hemihidrato producidos, por ejemplo por filtración, decantación o mediante el uso de uno o más hidrociclones.

10

15

20

25 Los cristales producidos mediante los procedimientos anteriores contienen cristales de hemihidrato y,



en el caso de calcinación en seco, de anhídrita. Estos pueden ser sometidos a un tratamiento posterior antes del uso. Así pues, pueden ser molidos y/o clasificados, en especial usando un hidrociclón, para producir cristales dentro del intervalo de tamaño de 6 a 16 micrometros; o pueden ser calcinados además para dar lugar a un producto constituido principalmente por anhídrita.

Los cristales de hemihidrato y/o anhídrita encuentran uso en la preparación de una amplia variedad de productos, en especial productos para la construcción, p.e., enlucidos, bloques de enlucido y cartón-yeso, para los que se usan cristales de hemihidrato y/o anhídrita procedente de otras fuentes. Así pues, los cristales pueden ser mezclados con espesantes convencionales, retardadores de fraguado, aceleradores de fraguado, pigmentos y agua, habitualmente entre 20 y 90%, de preferencia de 30 a 75%, en peso, basado en el peso seco de los cristales, para formar una mezcla para enlucir. Un uso de los cristales particularmente preferido es en la preparación de artículos reforzados con fibras, en especial láminas o cartones. En este uso una suspensión de los cristales en agua (conteniendo también facultativamente otros ingredientes) se mezcla con fibras, p.e. fibras de papel o vidrio desmenuzadas, y la mezcla se vierte en un molde donde se forma un artículo, de preferencia por moldeo bajo presión. Al-



ternativamente, la mezcla puede ser extruída en viguetas y miembros de estructuras semejantes. Tales productos reforzados con fibras poseen una alta resistencia así como resistencia al fuego y encuentran uso en la producción de puertas, paneles y tabiques resistentes al fuego.

La presente invención será ilustrada ahora mediante los Ejemplos siguientes en los que todas las partes y todos los tantos por ciento se indicarán en peso, a menos que se especifique de otro modo.

10

Ejemplo 1

Se preparó ácido fosfórico en una instalación a escala comercial mediante la vía del yeso, obteniéndose cristales de yeso, A, en forma de agujas largas (es decir, con una proporción de longitud a anchura superior a 1:1). Se repitió la operación de ensayo, esta vez con la adición de arcilla plástica a la carga de fosfato mineral. Los cristales de yeso en este caso eran cristales achata- dos, cortos, con una proporción de longitud a anchura de 1:2, un espesor medio de 10 micrometros aproximadamente; y el 50% de los cristales tenían la forma de cristales "maclados". Estos cristales, B, contenían 0,015% de Al cristalizado conjuntamente, mientras que los cristales A contenían 0,034% de Al cristalizado conjuntamente, deter-

20

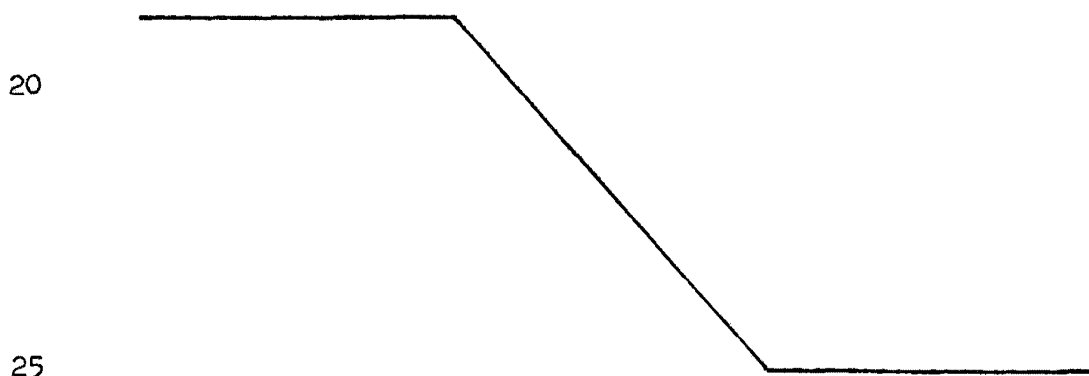
25



minado mediante análisis de una muestra de los cristales que habían sido lavados en agua para eliminar el Al adherido a la superficie y después secados al aire.

5 Se prepararon enlucidos a partir de los cristales A y B lavando con agua los cristales, filtrándoles, calcinando después los cristales en un horno a 160°C hasta que el agua de hidratación global de los cristales se hubo reducido al 7% en peso. Los cristales calcinados fueron suspendidos en agua entonces (0,7 partes de agua por
10 1 parte de cristales) para dar una suspensión de enlucido. Se incorporaron en los enlucidos cantidades variables de un retardador del fraguado del enlucido convencional, (ácido dietilentriamin-pentaacético), y se registró el tiempo de fraguado de los enlucidos usando un aparato Vicat de
15 aguja larga.

Los resultados de estos ensayos se indican seguidamente:





Cantidad de re- tardador % p/p	Tiempo de fraguado en segundos	
	Cristales A	Cristales B
0,0	85	85
0,02	120	145
0,04	180	245
0,06	265	350
0,10	525	660

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, el 26 de Octubre de 1.974, Nº 46413/74 (provisional) y el 21 de Octubre de 1.975 (completa), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento de preparación de sulfato de calcio hemihidrato y/o sulfato cálcico anhidrita, caracterizado porque cristales de sulfato de calcio dihidratado que se han producido por reacción de un material fosfatado con un ácido, encontrándose las relaciones en peso del Al_2O_3 total: P_2O_5 total y del SiO_2 reactivo total:
10 F total en los intervalos de 1:75 a 1:10 y hasta 1:1, respectivamente, antes de la precipitación inicial del sulfato de calcio dihidratado, precipitación del sulfato de calcio y separación del sulfato de calcio en forma de cristales de sulfato de calcio dihidratado, se convier-
15 ten, por ejemplo, mediante calcinación en húmedo o en seco, en cristales de sulfato de calcio hemihidrato y/o sulfato de calcio anhidrita, no reduciendo preferiblemente la deshidratación el agua de hidratación a un nivel medio inferior a 0,4 moles de agua por mol de $CaSO_4$.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los cristales de sulfato de calcio dihidratado a convertir se caracterizan porque al menos el 50% en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado tienen una relación de longitud a anchura
25 comprendida entre 1:1 y 1:3, porque los cristales de sul

fato de calcio dihidratado tienen un espesor medio comprendido entre 3 y 10 micrómetros, y porque al menos 15%, típicamente de 40 a 80%, en peso de los cristales de sulfato de calcio dihidratado están en forma de cristales "maclados".

5

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque los cristales de yeso se lavan antes de la conversión, llevándose a cabo el lavado, de preferencia, en un hidrociclón y a una temperatura de menos de 40°C.

10

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se ponen en suspensión con agua los cristales de sulfato de calcio hemihidrato y/o anhídrita producidos para formar una suspensión acuosa, conteniendo la suspensión preferiblemente de 20 a 90% en peso de agua basado en el peso seco de los cristales.

15

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la suspensión se moldea o configura subsiguientemente para formar un artículo de la forma deseada.

20

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la suspensión se moldea o extruye bajo presión.

25

7ª.- Un procedimiento de preparación de sulfato

de calcio hemihidrato y/o sulfato cálcico anhidrita.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 28.FEB.1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,

