

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de esta invención con los datos que figuran en la presente descripción, y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

473657

AI

FECHA DE PRESENTACION

26.9.78

PATENTE DE INVENCION

③② PRIORIDADES: ③① NUMERO 77/29001		③② FECHA 27.9.77	③③ PAIS Francia
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
⑥④ TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR UN METASILICATO"			
⑦① SOLICITANTE (ES) RHONE POULENC INDUSTRIES		(R 2519)	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, avenue Montaigne - 75 - Paris (8ème), Francia			
⑦② INVENTOR (ES) Georges Vrisakis y Jacques Chastel			
⑦③ TITULAR (ES)			
⑦④ REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 69.797)	

La presente invención se refiere a un procedimiento para granular metasilicato sódico.

Se refiere sobre todo a la obtención de un metasilicato sódico con estrecha distribución granulométrica, y de buena resistencia al rozamiento.

Sin embargo, también se refiere a un metasilicato sódico estable en el almacenamiento, y que no tiene ninguna reacción respecto a los perfumes ni respecto a los no iónicos. Tiene sobre todo por objeto un metasilicato que presenta agua en el producto acabado, principalmente en forma de metasilicato pentahidratado.

La solución de este problema choca con una doble exigencia, la que consiste en obtener buena resistencia al rozamiento y la que consiste en granular un polvo de metasilicato anhidro utilizando poco adhesivo.

Las respuestas a esta doble exigencia son contradictorias. En efecto, si se quiere buena resistencia al rozamiento hay que emplear gran cantidad de adhesivo, difícilmente compatible con la utilización de gran cantidad de metasilicato pulverulento.

Se han propuesto desde hace mucho procedimientos para fabricar granulados de sustancias cualesquiera sólidas a las temperaturas ordinarias, y solubles en agua.

Uno de estos procedimientos consiste en proyectar una solución licuada por calor, en forma de gotitas, mediante un dispositivo de pulverización, a través de una torre que contiene un gas de secado o de enfriamiento. Este procedimiento se llama globulación o "prilling" (granulación). Sin embargo, este procedimiento presenta el inconveniente de una realización difícil, debido a dificultades

tecnológicas. En efecto, el tomar masa exige un tiempo de residencia largo, y por tanto aparatos de gran dimensión.

En la patente francesa 1.100.817 se ha propuesto pulverizar una papilla a presión en un horno rotativo, en corrientes paralelas, calentadas por una corriente de gases calientes, provistos de medios de avance de los productos, tales como aletas.

En la patente francesa 1.351.668 se ha descrito un procedimiento de revestimiento en forma de peladuras de cebolla, según el cual las operaciones de granulación y de secado tienen lugar, igualmente, sensiblemente a la vez.

Según este procedimiento se introducen partículas de metasilicato en una zona de revestimiento, a una temperatura superior a 130°C, con el fin de formar un lecho móvil de partículas cristalizadas, y luego se pulveriza una solución de metasilicato sódico anhidro de manera que se provoque la formación de una capa de revestimiento de metasilicato, y se calienta para eliminar el agua. Basta con repetir luego esta operación cuantas veces se juzgue necesario para obtener el producto deseado.

En uno u otro caso, se utiliza como dispositivo un horno rotativo provisto de paletas de elevación, con el fin de provocar la formación de un cierto número de cortinas de materia y poder realizar el procedimiento.

Sin embargo, se ha hallado ahora, y ello constituye el objeto de la presente invención, un nuevo procedimiento para fabricar un metasilicato que contiene de 2 a 6% de agua, en relación al peso de producto acabado, caracterizado por el hecho de que en una primera zona se introducen

Metasilicato anhidro y un líquido de metasilicato, se efectúa la puesta en contacto de las fases sólidas y líquidas por pulverización de la fase líquida en una masa pulverulenta de partículas que constituyen la fase sólida, se somete dicha zona a la acción térmica de gases calientes, de manera que se confiera a los granulados formados una coherencia suficiente, dejando subsistir en dichos granulados aproximadamente de 1 a 8% de contenido de agua, y luego se someten los granulados obtenidos, en una zona ulterior llamada de maduración, a un tratamiento térmico en un recinto agitado, de manera que se provoque al menos parcialmente la transformación a metasilicato pentahidratado.

La temperatura de los gases calientes a la entrada de la primera zona es inferior a la temperatura que provoca el efecto flash, de manera que se permita el mojado de las partículas y la formación de aglomerados.

Por efecto flash se entiende un efecto que corresponde a una velocidad de secado del producto superior a su velocidad de mojado.

Sin embargo, esta temperatura debe ser suficiente para permitir un buen secado. De manera ventajosa, está comprendida entre 200 y 500°C. De preferencia, estos gases deben estar sensiblemente exentos de gas carbónico. La temperatura de los gases a la salida está comprendida entre 50 y 130°C.

La temperatura media en la o las zonas de maduración debe ser inferior a la temperatura de cristalización del meta pentahidratado, o sea 72°C, y superior al punto de fusión del meta.9H<sub>2</sub>O, o sea 42°C. De manera práctica, esta temperatura debe ser inferior a 65°C para evitar los

riesgos de adherencia.

El tiempo de permanencia en esta zona de maduración a esta temperatura está comprendido, de preferencia, entre 5 y 30 min.

5

La fase líquida a la entrada de la primera zona está constituida, como ya se ha dicho, por un líquido de metasilicato obtenido, por ejemplo, por disolución de metasilicato anhidro en agua, o por tratamiento de una solución de un silicato de proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  más elevada, con sosa cáustica.

10

Contrariamente a lo que se practica habitualmente en el estado de la técnica, según el procedimiento de la invención la proporción de líquido, expresada en producto anhidro, en relación al producto seco no granulado introducido, se puede disminuir hasta valores del orden de 20 a 25/100 en partes en peso, conservando una buena resistencia al rozamiento.

15

Se debe observar que en la primera zona hay cristalización del metasilicato sódico anhidro, mientras que en la segunda zona hay cristalización del agua en forma de hidratos de metasilicato sódico, concretamente del pentahidrato.

20

Por último, según una forma particularmente ventajosa de realización de la invención, se recircula una parte del producto que sale de la última zona de maduración, a la entrada de la primera zona.

25

Uno de los efectos más importantes de esta recirculación tiene el efecto de permitir una marcha estable del procedimiento.

30

Se sabe, en efecto, que la granulometría a

La salida depende, entre otras cosas, de la granulometría del metasilicato anhidro a la entrada. Desde un punto de vista práctico, es muy difícil procurarse un metasilicato anhidro de granulometría suficientemente regular.

5                    Se ha observado que si en el procedimiento según la invención se recirculaba una parte del producto de aguas abajo a aguas arriba de la primera zona, se podía com  
pensar, al menos en parte, estas desviaciones de la granulo  
10                    metría a la entrada del sistema. Por producto de aguas aba-  
jo se entiende el producto resultante del tamizado y tritu-  
ración de metasilicato que sale de la segunda zona.

                    Ventajosamente; la relación de recirculación  
está comprendida entre 20 y 80. De preferencia es del orden  
de 40/60, indicando la primera cifra la cantidad en peso  
15                    del producto recirculado, y la segunda la cantidad de pro-  
ducto final.

                    Según una forma particular de realización,  
la temperatura de salida de los gases de la primera zona es  
20                    tá comprendida entre 50 y 70°C, de manera que se pueda fi-  
jar una cantidad de agua más importante, del orden de 6 a  
3%.

                    Según otra variante de realización se puede  
hacer experimentar al metasilicato que sale de la primera  
zona un tratamiento suplementario en una zona de maduración,  
25                    sobre todo, se puede pulverizar un estabilizante u otro adi-  
tivo, tal como ácido cítrico, compuesto fosfórico o compues-  
to glucónico.

                    El procedimiento según la presente invención  
se puede realizar por dispositivos conocidos por sí mismos.

30                    Por ejemplo, para la primera fase se puede

recurrir a cualquier medio que dé una masa pulverulenta en movimiento de aguas arriba a aguas abajo, y en movimiento o en equilibrio de arriba a abajo, suficientemente dispersada, en la que se forma una nube de pulverización.

5

Prácticamente, se puede utilizar un tambor rotativo provisto de paletas que provoquen la formación de una cortina de partículas, que ocupa la mayor parte del volumen de dicho tambor, donde se pulveriza la fase líquida mediante al menos un inyector.

10

Según otra forma de realización de la presente invención, la cortina de partículas está situada esencialmente en la parte de aguas arriba del tambor de la primera zona.

15

Se puede utilizar igualmente un sistema equivalente, constituido por un lecho fluidizado provisto de medios que permitan el desplazamiento del lecho fluido.

La segunda zona está constituida, de manera simple, por un solo dispositivo agitado, tal como un tambor rotativo, lecho fluidizado, etc.

20

El producto según la invención se distingue por el hecho de que contiene agua, de 2 a 6%.

25

Además, presenta de preferencia una resistencia al rozamiento tal que la pérdida de peso sea inferior al 10%. Esta resistencia al rozamiento se establece por determinación de la pérdida de peso de una muestra sometida a la acción de nitrógeno en un lecho fluidizado, durante 6 horas, siendo el caudal de nitrógeno de 425 litros/hora, a través de un diafragma de 0,4 mm de diámetro.

30

Sin embargo, la presente invención se comprenderá más fácilmente con ayuda de los ejemplos siguien-

tes, que se dan a título indicativo, pero en absoluto limitativo.

En los ejemplos siguientes se recurre a un dispositivo que comprende dos tambores rotativos, 1 y 2.

5 El tambor 1, que corresponde a la primera zona de tratamiento, está provisto de paletas, no representadas, que permiten crear una nube de partículas en movimiento desde aguas arriba hacia aguas abajo.

10 El tambor 2 es un tambor de concepción más simple, que comprende un número más reducido de paletas, siendo su velocidad periférica más pequeña, de manera que forme un rodillo de producto, y no una cortina.

En los ejemplos siguientes, las características de los dos tambores son las siguientes:

15	<u>Tambor 1</u>	<u>Tambor 2</u>
Longitud en m	7,7	6
Diámetro en m	2,3	2,10
Velocidad de rotación	7 rpm	1 rpm

20 Se pulveriza en el tambor 1, mediante un inyector 3, una fase líquida conducida por un conducto 4.

La fase sólida se introduce por un conducto 5, que puede estar unido a un conducto 6 que permita la recirculación del producto acabado.

25 Los gases calientes necesarios para realizar el procedimiento se introducen por 7, en corriente paralela, y se evacúan por 8.

30 El producto que sale del tambor 1 se lleva por simple gravedad, por el conducto 9, al tambor 2, donde se trata en contracorriente con aire a temperatura ambiente, introducido por 10 y evacuado por 11, siendo recogido el

producto acabado por 12.

En los ejemplos siguientes, las condiciones de operación son las siguientes:

5 El metasilicato tratado es un producto pulve-  
rulento de rechazo en tamiz 27 del 3% máximo, según la se-  
rie AFNOR, y comercializado bajo la denominación SIMET AP,  
y de diámetro medio igual a 0,15 mm.

10 En todos los ejemplos, la fase líquida intro-  
ducida está constituida por 86 kg de metasilicato por 100  
kg de agua.

Las condiciones de tratamiento se resumen en la tabla 1, y los resultados en el producto acabado se pre-  
sentan en la tabla 2 siguiente.

15

20

25

30

15098

**TABLA 1**

Ejemplo	Caudal fase líquida ton/h	Caudal polvo ton/h	Temperatura entrada gas por 7	Temperatura salida gas por 8	Recirculación en relación al producto acabado	Temperatura media	Tiempo de permanencia en 2, en min
1	1,880	1,9	400	110	25/75	45	30
2	1,880	1,9	400	95	25/75	45	30
3	1,61	1,620	370	90	35/65	50	30
4	1,5	1,23	330	60	40/60	45	30
5(1)	1,5	1,23	330	60	40/60		0
6	1,88	3,1	400	110	15/80	45	30
7(2)	1,88	1,9	400	110	25/75	45	30

(1) en el ejemplo 5 no hay tambor

(2) este ejemplo es idéntico al 1, salvo en que el metasilicato se trata en el tambor 2 con 40% en peso de una solución con 25 g/100 g de agua, de una solución de fosfato monosódico

TABLA 2

Ejemplo	Contenido de agua		Resistencia al rozo miento en %	Puntos de turbidez	Formación de polvo	Apelmazamiento, % no apelmazado	Granulometría d <sub>50</sub>	Granulometría d <sub>10-d<sub>90</sub></sub>
	Total	Meta-5						
1	2	1	9	35,1 <sup>o</sup> -39,3 <sup>o</sup>	1,4	50	0,67	0,40-0,92
2	3	2	8,5	34,7 <sup>o</sup> -37,1 <sup>o</sup>	1,1	65	0,80	0,47-1,10
3	4	3	7	34,1 <sup>o</sup> -35,5 <sup>o</sup>	0,8	80	0,58	0,41-0,87
4	5	3,1	5	33,2 <sup>o</sup> -34,2 <sup>o</sup>	0,4	85	0,60	0,45-0,92
5	5,5	0,8	10	33,8 <sup>o</sup> -35,8 <sup>o</sup>	1,5	70	0,73	0,40-0,95
6	2	1	12	35,4 <sup>o</sup> -38,5 <sup>o</sup>	1,8	45	0,42	0,23-0,56
7	4,5	4*	7	33,6 <sup>o</sup> -34,1 <sup>o</sup>	0,7	90	0,62	0,48-0,93

\* en forma de diversas sales hidratadas cristalizadas

El contenido de agua se establece por medida de la pérdida al fuego a 600°C, y además por análisis térmico diferencial en lo que se refiere al meta 5.

5 La resistencia al rozamiento se expresa, según el ensayo antes descrito, en tanto por ciento en peso en relación al peso inicial.

10 El punto de turbidez corresponde a la temperatura a la que aparece turbidez en una solución al 1% de una mezcla con 96 partes en peso del metasilicato por 4 partes en peso de un no iónico, constituido en el presente ensayo por nonilfenol etoxilado con 9 óxidos de etileno por mol de nonilfenol, comercializado por Rhône-Poulenc bajo la denominación Cemulsol NP9.

15 El ensayo de formación de polvo consiste en medir la cantidad de polvo retenida electrostáticamente a lo largo de las paredes de un frasco de PCV, sometido a vibración, cuando cae el producto al interior del frasco, y dosificar luego con HCl N/10 la solución del polvo para un peso de muestra de 50 g, y se expresa en cm<sup>3</sup> de la solución de ácido.

20

Por último, el ensayo de resistencia al apelmazamiento consiste en determinar el tanto por ciento de producto no apelmazado tras una permanencia de 24 horas a humedad relativa de 75% a 40°C, y luego de 6 h a una humedad relativa de 20% a 40°C.

25

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Procedimiento mejorado para fabricar un metasilicato que contiene de 2 a 6% de agua en relación al peso del producto acabado, caracterizado por el hecho de que en una primera zona se introduce metasilicato anhidro y un líquido de metasilicato, se efectúa la puesta en contacto de las fases sólida y líquida por pulverización de la fase líquida en una masa pulverulenta agitada de partículas  
15 que constituye la fase sólida, se somete dicha zona a la acción térmica de gases calientes, de manera que se confiera a los granulados formados una coherencia suficiente, dejando subsistir en dichos granulados aproximadamente de 1 a 8%  
20 de contenido de agua, y luego se somete a los granulados obtenidos, en al menos una zona ulterior, llamada de maduración, a un tratamiento térmico en un recinto agitado, de manera que se provoque al menos parcialmente la transformación a metasilicato pentahidratado.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la temperatura de los gases calientes a la entrada de la primera zona es inferior a la temperatura que provoca el efecto flash de las partículas de metasilicato, ventajosamente entre 200 y 500°C, la  
30 temperatura a la salida de la primera zona está comprendida

entre 50 y 130°C, y la temperatura media en la segunda zona es inferior a la temperatura de cristalización del metasilicato pentahidratado, y está sobre todo comprendida entre 42 y 65°C.

5 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que el tiempo de residencia en la segunda zona está comprendido entre 15 y 60 min.

10 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que la fase acuosa está constituida por un líquido de metasilicato cuya proporción de extracto seco en el líquido, en relación al producto seco introducido en forma anhidra, es, en peso, de al menos 20/100.

15 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que se recircula una parte del metasilicato.

20 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, para obtener un metasilicato granulado que contiene 3 a 6% de agua, caracterizado por el hecho de que se mantienen los gases a la salida de la primera zona a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C.

25 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que se hace experimentar un tratamiento suplementario al producto tratado en la zona de maduración, sobre todo un tratamiento de estabilización mediante un aditivo del grupo del ácido cítrico, compuestos fosfóricos y glucónicos.

30 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que

Se forma la masa pulverulenta agitada esencialmente en la parte de aguas arriba de la primera zona.

9a.- "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR UN METASILICATO".

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

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

10

Madrid, 26. SET. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

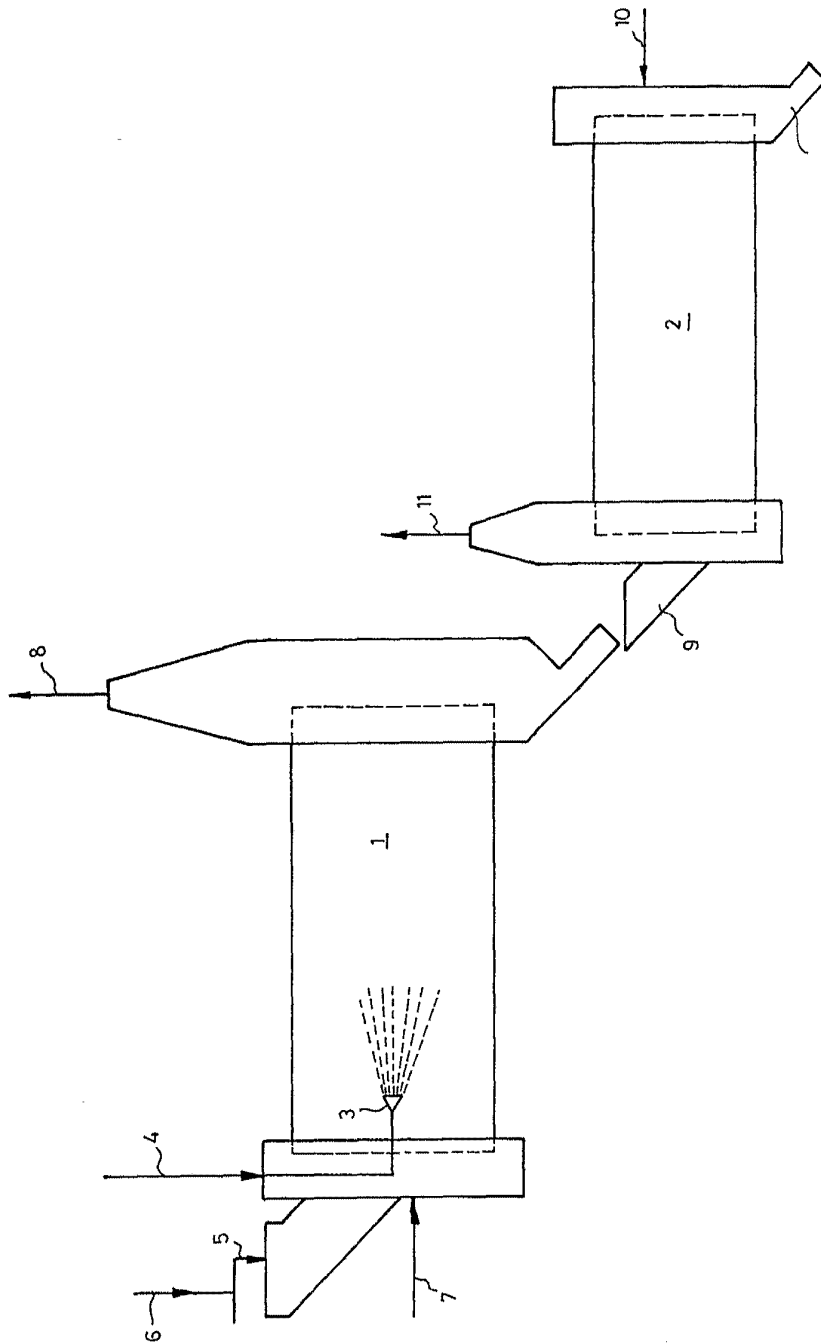
15

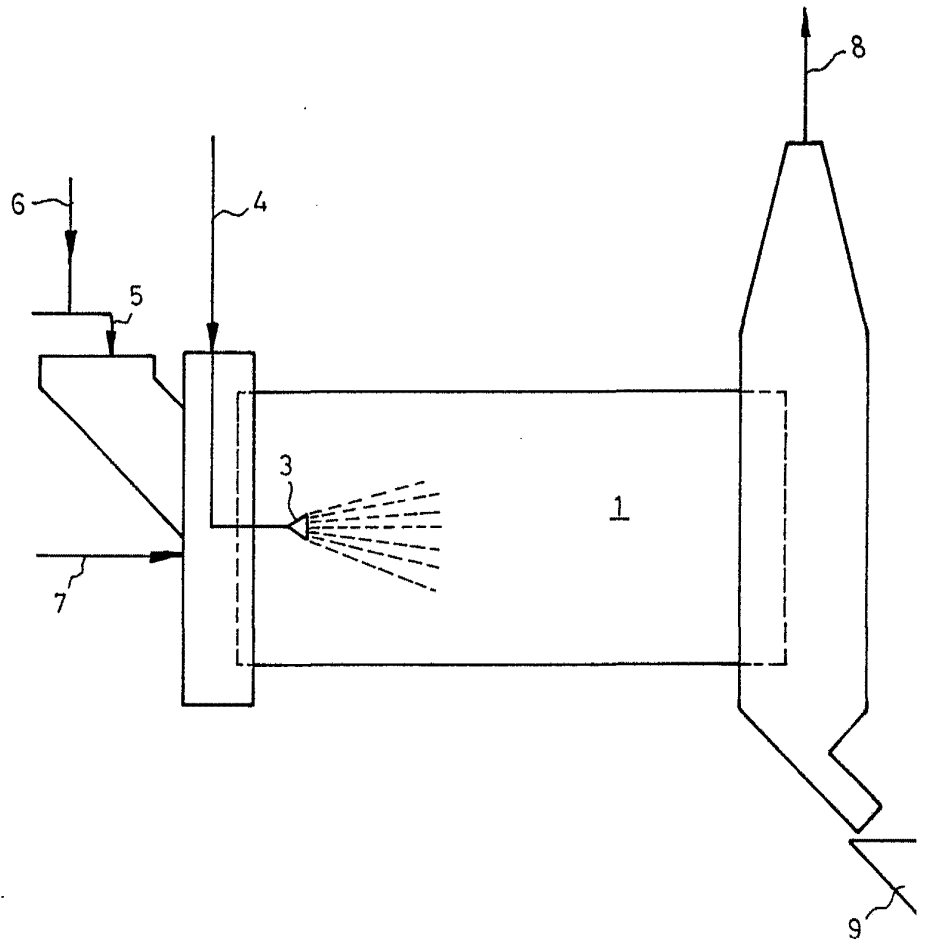
20

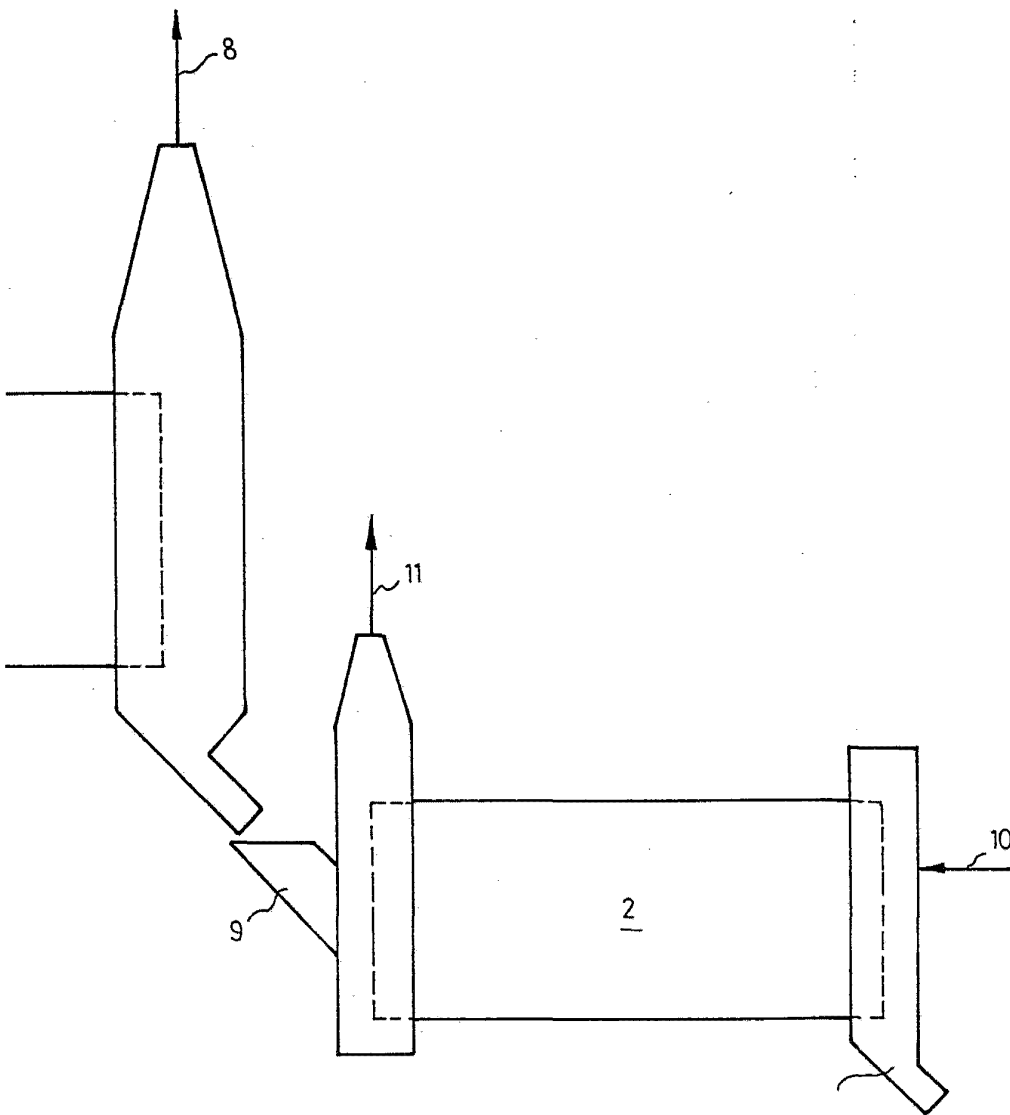
25

30

15098  
CDP/.







Fernando de Siqueira  
Por Pedras *Assinatura*