



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 212**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 7/14 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C01B 33/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06742901 .9**

96 Fecha de presentación : **12.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1891191**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **Gránulos de bentonita de desintegración rápida.**

30 Prioridad: **12.05.2005 DE 10 2005 022 075**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

73 Titular/es: **SÜD-CHEMIE AG.**
Lenbachplatz 6
80333 München, DE

72 Inventor/es: **Sohling, Ulrich;**
Werner, Andreas y
Mortaigne, Olivier

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 358 212 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

Gránulos de bentonita de desintegración rápida.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de gránulos de bentonita de desintegración rápida, así como a gránulos de bentonita que se pueden obtener con este procedimiento.

5 Las bentonitas se usan en formulaciones detergentes para la generación de un efecto de tacto suave incorporado. Estas bentonitas presentan una alta capacidad de hinchamiento, especialmente en estado activado como bentonita sódica. Durante la aplicación, sin embargo, surgen problemas puesto que en contacto con agua se forma rápidamente en la superficie de las partículas de bentonita una capa de gel que impide la entrada posterior de agua. Por lo tanto, tras una rápida formación inicial de la capa de gel se ralentiza la desintegración de los gránulos de bentonita en el agua, puesto
10 que el núcleo de las partículas permanece estable durante más tiempo y sólo se hincha, y por consiguiente se desintegra, muy despacio mediante el agua que entra. Finalmente, esto hace que una parte importante de los gránulos de bentonita se elimine con la colada o que queden retenidas partículas de bentonita más grandes en las fibras de los tejidos lavados. En ambos casos, pues, se pierden proporciones considerables de la bentonita usada que no pueden contribuir al efecto de tacto suave.

15 Las bentonitas con una gran capacidad de hinchamiento también se pueden usar potencialmente en pastillas detergentes, donde pueden actuar adicionalmente como disgregantes de las pastillas. Esto, sin embargo, sólo es posible si la desintegración de las partículas de bentonita ocurre rápidamente. En cuanto a la desintegración, los detergentes en pastillas deben cumplir aún más requisitos que los detergentes en polvo normales para garantizar que no queden partículas gruesas en la ropa lavada. Así pues, resulta especialmente importante en este caso que las pastillas de detergente se desintegren lo más rápidamente posible en el baño detergente.

En el documento EP 1102729 B1 se intenta resolver el problema de la desintegración insuficiente de los gránulos de bentonita reduciendo la capacidad de hinchamiento de los gránulos de bentonita sin que se vea afectada por ello la desintegración de la bentonita en láminas individuales, de manera que la bentonita presente en la colada esté disponible ampliamente para la generación de un efecto de tacto suave. En primer lugar se seca una bentonita con un contenido en montmorillonita de al menos 85% en peso hasta que presente un contenido en humedad del 25 al 35% en peso. A continuación, la bentonita seca se tritura y a partir de ella se elabora, por adición de agua, una pasta extruible que presenta un contenido en humedad del 25 al 40% en peso. Esta pasta se extruye después a través de un orificio con un diámetro de 4 a 10 mm, y el producto extruido se seca hasta un contenido en humedad del 10 al 14% en peso. Después del secado, los productos extruidos se calcinan a entre 120 y 250°C hasta que a 190°C presenten una pérdida por calcinación inferior al 4%. A continuación se vuelven a triturar las bentonitas extruidas. Para la preparación de esta bentonita con una capacidad de hinchamiento reducida se usa ya como material de partida una bentonita que también después de la activación con iones sodio se hinche sólo relativamente poco en contacto con agua y/o muestre sólo una tendencia reducida a la formación de un gel.

En el documento US 4,746,445 se describen aglomerados de bentonita que se preparan rociando bentonita en partículas finas con silicato sódico como aglutinante. Los aglomerados contienen entre 1 y 5% de aglutinante. Aunque presentan otra densidad aparente, los aglomerados no se separan de los demás componentes del detergente después de la incorporación en el detergente en polvo puesto que poseen una superficie irregular. Los aglomerados presentan una mayor estabilidad, de manera que no se desintegran durante los pasos de producción posteriores de la fabricación de detergentes. Aún así, se disuelven fácilmente en contacto con agua. Para la preparación de los aglomerados de bentonita se usa una arcilla que presenta altas proporciones de montmorillonita. Con especial preferencia se usa una bentonita sódica. Ésta se puede obtener de fuentes naturales, por ejemplo una bentonita de Wyoming o Western. No obstante, también se puede usar una bentonita cálcica activada con compuestos alcalinos, tales como carbonato sódico. El contenido de Na_2O en los aglomerados debería ascender a al menos 0,5%, preferentemente a al menos 1%, con especial preferencia a al menos 2%. Para aglutinar los aglomerados de bentonita se usa un vidrio soluble con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,6 a 1:3,2, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 o 1:3,0. Los aglomerados de bentonita se preparan pulverizando una solución acuosa del aglutinante sobre una bentonita finamente dividida en movimiento. En los ejemplos se usa como aglutinante una solución de vidrio soluble con un contenido en sólidos del 7% y un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:2,4. Asimismo se describe que, cuando se usan soluciones de vidrio soluble con otro módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, seleccionado del intervalo de 1:2 a 1:3, se puede lograr una buena aglomeración, obteniéndose aglomerados que no desprenden polvo.

En los documentos US 4,767,546, US 4,851,137 y US 4,488,972 se describen aglomerados de bentonita similares, en los que se han elegido ejemplos idénticos respectivamente. Los aglomerados de bentonita contienen entre 1 y 5% de silicato sódico como aglutinante. Para la preparación de los aglomerados se usa en cada caso una solución de vidrio soluble con un contenido en sólidos de 2 a 4% en peso y un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3. El contenido de óxido de sodio en la bentonita se puede encontrar en el intervalo de 0,5 a 10% en peso. En los ejemplos, sin embargo, no se presentan datos concretos. Se usan en cada caso bentonitas sódicas disponibles en el mercado. No obstante, no hay datos concretos sobre el grado de activación.

En el documento DE 3311568 C2 se describe un detergente granulado suavizante en forma de partículas para productos textiles que, entre otras cosas, contiene bentonita sódica. La bentonita sódica está presente en forma de aglomerado de

- partículas más pequeñas de bentonita sódica molida de las cuales se ha eliminado la carbonilla asociada después de la molienda y antes de la aglomeración. Los aglomerados de bentonita están recubiertos o parcialmente recubiertos con un silicato para evitar que los aglomerados de bentonita se adhieran a superficies. La aglomeración de la bentonita se lleva a cabo con la adición de una solución diluida de silicato sódico. En el ejemplo se describen partículas de bentonita que se componen de 82,3 partes en peso de bentonita anhidra, 16,1 partes en peso de agua, 1,5 partes en peso de silicato sódico y 0,06 partes en peso de un colorante azul que se aplica sobre la superficie de las partículas. Como bentonita se usa una bentonita tratada con carbonato sódico de la que se eliminan las proporciones de carbonilla por centrifugación después del tratamiento con carbonato sódico.
- En el documento US 4,699,729 se describe un procedimiento para la preparación de una composición detergente que contiene una pequeña proporción de bentonita en polvo finamente dividida. La bentonita se aglomera en la superficie de un gránulo en forma de partícula. Como aglutinante se usa una solución de silicato sódico que presenta un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,4. En general, se pueden usar soluciones de silicato sódico con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,6 a 1:3,2, preferentemente de 1:2 a 1:3, con especial preferencia de 1:2,35 o 1:2,4.
- Como bentonita se usa preferentemente bentonita sódica, pudiéndose usar tanto una bentonita sódica natural como una bentonita cálcica activada con Na_2CO_3 . Típicamente, la bentonita presenta un contenido en Na_2O de 0,8 a 2,8%.
- En el documento US 4,609,473 se describen aglomerados de bentonita y sulfato sódico que pueden conferir a los productos textiles un efecto de tacto suave. Los aglomerados se preparan aglomerando la bentonita finamente dividida y el sulfato sódico con la ayuda de un aglutinante. En el caso más sencillo se puede usar para ello humedad. No obstante, también es posible usar silicato sódico como aglutinante inorgánico, aunque no se indican valores exactos para la cantidad y el módulo. Como bentonita se usan preferentemente bentonitas sódicas naturales. También se pueden usar bentonitas cálcicas activadas con carbonato sódico. En el ejemplo 1 se prepara un aglomerado de bentonita sódica finamente dividida y sulfato sódico, en el que se usa agua como aglutinante. Si se comparan las propiedades suavizantes de los aglomerados obtenidos con las de los aglomerados obtenidos por aglomeración de la misma bentonita con una solución diluida de silicato sódico, los aglomerados descritos en primer lugar presentan propiedades bastante mejores.
- En el documento DE 3942066 A1 se describe un procedimiento para la preparación de un aditivo para detergente granular con efecto avivador. El aditivo para detergente contiene (A) entre 30 y 90% en peso de un silicato estratificado, (B) entre 1 y 40% en peso de una zeolita NaA sintética finamente cristalina, (C) entre 0 y 30% en peso de sales hidrosolubles de la clase de los sulfatos, carbonatos, silicatos y fosfatos de sodio o de potasio, así como (D) resto agua hasta el 100% en peso. Preferentemente, sin embargo, los aditivos para detergente carecen de fosfatos y de silicatos alcalinos. Los componentes preferidos del grupo (C) son sulfato sódico y carbonato sódico, que se usan ambos en forma de sales anhidras solos o en mezcla. Los componentes se mezclan en seco y después se mezclan con un componente acuoso que contiene una parte de la zeolita. La formación de gránulos se lleva cabo, pues, sin la adición de vidrio soluble.
- En el documento DE 3419571 se describe una mezcla suavizante para productos textiles que se puede usar como aditivo para un detergente en forma de partículas. La mezcla suavizante contiene partículas discretas de suavizante que contienen al menos aproximadamente 75% en peso de una arcilla de tipo esmectita y menos de aproximadamente 5% en peso de sustancias detergentes del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfólicos y bipolares. Las partículas de suavizante se preparan rociando la arcilla esmectítica con una solución que contiene un compuesto de amonio cuaternario. Puesto que no se produce una reacción de intercambio con la arcilla mientras el compuesto de amonio esté únicamente adsorbido a la superficie de la arcilla, se puede reducir notablemente la cantidad de compuesto de amonio. Como arcillas se usan preferentemente bentonitas sódicas. No obstante, también se pueden usar bentonitas cálcicas activadas mediante un tratamiento con carbonato sódico. Además de la arcilla de tipo esmectita, las partículas de suavizante pueden contener opcionalmente sustancias que suavicen el producto textil deseado o que no influyan negativamente en el lavado, incluyendo los ejemplos de materiales adecuados aglutinantes o aglomerantes, por ejemplo silicato sódico. Un silicato sódico adecuado presenta un módulo $\text{Na}_2\text{P}:\text{SiO}_2$ de, por ejemplo, 1:2,4. En el documento EP 0387426 A2 se describe un aditivo para detergente para la generación de un efecto de tacto suave que contiene una hectorita natural de composición determinada. La aglomeración de la hectorita natural se realiza en el ejemplo 1 con agua como aglomerante. Los aglomerados húmedos se secan y se tamizan para obtener el tamaño de partícula deseado.
- En el documento DE 4243389 A1 se describe un procedimiento para la preparación de adsorbentes que se usan, por ejemplo, como arena para animales. Para ello se homogeniza, mediante un amasado íntimo, una bentonita que se hincha poco, preferentemente una bentonita cálcica, y que presenta un contenido en montmorillonita de aproximadamente 40 a 65% en peso con un compuesto de metal alcalino de reacción básica y se convierte por intercambio iónico en una bentonita capaz de hincharse. El compuesto de metal alcalino, preferentemente el compuesto correspondiente de sodio, se usa en una cantidad de 0,1 a 1,5% en peso, preferentemente de 0,25 a 1,5% en peso, respecto a la bentonita bruta seca. En los ejemplos se usa como compuesto de metal alcalino, entre otras cosas, una solución de vidrio soluble. Las cantidades añadidas equivalen a un contenido en Na_2O de 0,5%, 1,0% y 1,5%. En este procedimiento, sin embargo, la bentonita cálcica bruta no se activa primero con un compuesto de metal alcalino ni la bentonita activada se granula a continuación.
- El documento CH 656394 A5 describe un detergente blanqueador y suavizante en forma de partículas para productos

textiles. El detergente contiene entre 5 y 25% en peso de una bentonita aglomerada. Como material de partida se usa una bentonita capaz de hincharse. Ésta también se puede proporcionar tratando bentonita cálcica o de magnesio con carbonato alcalino de manera que entre 5 y 100% o entre 10 y 90% o entre 15 y 50% del calcio y/o magnesio intercambiable sea sustituido por sodio o potasio. Las partículas de bentonita se pueden aglomerar con la ayuda de vidrio soluble.

El uso de vidrio soluble como aglutinante para la preparación de los aglomerados de bentonita habituales en los aditivos para detergente se conoce desde hace tiempo. Normalmente se usan vidrios solubles con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 2,4. Los vidrios solubles deben ser fuertemente alcalinos para evitar que se produzca una polimerización prematura del vidrio soluble. Esto daría lugar a una solidificación de los gránulos y, por lo tanto, a una mala desintegración en la colada. A partir de los gránulos de bentonita se elaboran composiciones detergentes, para lo cual los gránulos de bentonita, una vez preparados, primero se deben envasar y a continuación transportar, por ejemplo, hasta el fabricante de detergentes. Durante estos procesos los trabajadores entran en contacto con los gránulos de bentonita o con el polvo desprendido de ellos. Por las propiedades fuertemente alcalinas del vidrio soluble, especialmente cuando se usa en cantidades mayores, los gránulos de bentonita resultan irritantes, es decir, que durante la manipulación de los gránulos de bentonita deben tomarse medidas de seguridad oportunas.

La invención se propone ahora el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de gránulos de bentonita con el que se puedan obtener gránulos de bentonita que se puedan manipular sin tomar mayores medidas de seguridad. Los gránulos deben poderse almacenar durante un tiempo prolongado y mostrar una desintegración rápida en el baño detergente.

El objetivo se alcanza con un procedimiento con la característica de la reivindicación 1. Las variantes ventajosas del procedimiento son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Sorprendentemente se ha descubierto que cuando se usan bentonitas superactivadas con iones de metales alcalinos, se pueden obtener gránulos que muestran una desintegración muy rápida en agua. Por lo tanto, la bentonita introducida en el agua o en un baño detergente se puede disolver por completo en los plazos disponibles durante un ciclo de lavado normal en una lavadora y se encuentra así totalmente disponible para la generación de un buen efecto de tacto suave cuando se usa para productos textiles. Las pérdidas debidas a la eliminación de partículas de bentonita no disueltas con el agua de lavado se pueden minimizar y no quedan residuos de aglomerados de bentonita grandes sobre los productos textiles lavados.

Las mejores propiedades de hinchamiento de las bentonitas en agua se alcanzan con bentonita activada con cantidades estequiométricas de iones de metales alcalinos. Si se aumenta más la cantidad de álcali usada para activar la bentonita, vuelve a disminuir el volumen de hinchamiento. Las mejores propiedades de hinchamiento, y con ello una desintegración rápida, de los gránulos se esperan, por lo tanto, cuando se usa una bentonita activada con cantidades estequiométricas. Sin embargo, se ha constatado sorprendentemente que cuando se granulan con vidrio soluble, los gránulos que contienen una bentonita activada con una cantidad de iones de metal alcalino superior a la estequiométrica muestran una desintegración más rápida que los gránulos preparados a partir de una bentonita activada con cantidades estequiométricas.

Sin querer vincularse a esta teoría, los autores suponen que un aporte de iones superior a la cantidad necesaria para la activación conduce a un apantallamiento electrostático de las cargas negativas de las plaquitas de bentonita.

En la preparación de los gránulos de bentonita de desintegración rápida se procede de la siguiente manera:

se proporciona una bentonita superactivada con iones de metal alcalino que está superactivada con una cantidad de iones de metal alcalino equivalente a al menos 110% de su capacidad de intercambio catiónico; y

la bentonita superactivada con iones de metal alcalino se granula con una solución de vidrio soluble.

Por una bentonita superactivada con iones de metal alcalino se entiende una bentonita que se ha hecho reaccionar con una cantidad de un compuesto de metal alcalino, por ejemplo carbonato sódico u oxalato potásico, mayor de lo que corresponde a su capacidad de intercambio catiónico. La capacidad de intercambio catiónico se determina en el material de partida, es decir, en la bentonita no activada, intercambiando primero los cationes intercambiables por iones amonio y hallando a continuación, por análisis elemental, el contenido de nitrógeno en la bentonita lavada y seca. A partir de la cantidad hallada de cationes intercambiables se puede calcular entonces la cantidad que se ha de usar de los compuestos de metal alcalino. El exceso molar de la cantidad usada de iones de metal alcalino asciende a al menos 110%, preferentemente a al menos 120%, con especial preferencia a al menos 140%, respecto a la capacidad de intercambio catiónico de la bentonita. El exceso se elige preferentemente en el intervalo de 140% a 200%, con especial preferencia en el intervalo de 150% a 180% de la capacidad de intercambio catiónico.

La activación de la bentonita usada como material de partida se lleva a cabo de manera conocida. La bentonita húmeda, que habitualmente presenta un contenido en agua de 20 a 40% en peso, se amasa con un compuesto de metal alcalino adecuado, por ejemplo carbonato sódico u oxalato potásico, y a continuación se seca. La bentonita obtenida superactivada con iones de metal alcalino se puede moler, dado el caso, de nuevo. Normalmente, la bentonita superactivada con iones de metal alcalino preferentemente presenta, antes de la granulación, un residuo de tamiz

secador sobre un tamiz con una abertura de malla de 75 µm inferior al 15% de la cantidad pesada.

Además del procedimiento de activación descrito también se pueden usar otros procedimientos habituales. Por ejemplo, la activación también se puede efectuar suspendiendo primero la bentonita usada como material de partida en agua y realizando después la activación mediante la adición de un compuesto de metal alcalino sólido o disuelto en agua. La concentración de los componentes de reacción se elige de manera que se obtenga una bentonita activada con iones de metal alcalino que presenta la superactivación requerida.

Para la granulación de la bentonita superactivada con iones de metal alcalino se usa una solución de vidrio soluble que presenta un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ superior a 3,2. La solución de vidrio soluble presenta preferentemente un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ superior a 3,3, prefiriéndose especialmente un módulo comprendido en el intervalo de 3,3 a 4,0. En la preparación de los gránulos se puede usar, por lo tanto, ventajosamente un vidrio soluble que presente un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ mayor que el que presentan los vidrios solubles usados habitualmente. Esto significa que el contenido de álcali en el vidrio soluble y, por consiguiente, también en los gránulos de bentonita se puede reducir notablemente en comparación con los gránulos de bentonita disponibles hasta ahora. Cuando se usa un vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ superior a 3,2, el efecto irritante de los gránulos disminuye notablemente, por lo que los gránulos se pueden transportar y manipular mejor. Por ejemplo, los gránulos ya no han de clasificarse como "irritantes". Además de la solución de vidrio soluble de sodio antes descrita, se puede usar con el mismo efecto una solución de vidrio soluble de potasio o una solución de vidrio soluble de sodio/potasio que presente el módulo antes indicado. El módulo se refiere en este caso al óxido de potasio y a la mezcla de óxido de potasio y óxido de sodio, respectivamente, pero presenta valores comprendidos en el intervalo antes mencionado.

En la granulación se usa preferentemente una solución de vidrio soluble que presenta un contenido en sólidos de al menos 10% en peso, preferentemente de al menos 15% en peso, con especial preferencia de al menos 30% en peso, con mayor preferencia de al menos 40% en peso, con muy especial preferencia del al menos 50% en peso.

Otra ventaja del uso de bentonita superactivada con iones de metal alcalino reside en que se pueden usar cantidades muy pequeñas de vidrio soluble, obteniéndose aún así un granulado que muestra una elevada estabilidad mecánica por una parte y una rápida desintegración por otra. La solución de vidrio soluble preferentemente se añade a la bentonita sódica superactivada con iones de metal alcalino en una cantidad tal que los gránulos de bentonita contengan, con un contenido en agua del 8% en peso, una proporción de silicato de metal alcalino, preferentemente de silicato sódico, inferior a 4,0% en peso, preferentemente inferior a 3,5% en peso, con especial preferencia inferior a 3,0% en peso, más preferentemente inferior a 2,6% en peso, en especial inferior a 2,0% en peso.

La bentonita superactivada con iones de metal alcalino se prepara preferentemente a partir de una bentonita que en una suspensión acuosa con un contenido en bentonita del 2% en peso presenta un pH mayor que 7, preferentemente un pH mayor que 8, con especial preferencia un pH mayor que 9, en especial un pH comprendido en el intervalo de 8 a 10.

La bentonita superactivada con iones de metal alcalino presenta preferentemente una capacidad de hinchamiento en agua de al menos 15 ml/2 g. La alta capacidad de hinchamiento apoya la rápida desintegración de los gránulos. Pese a la alta capacidad de hinchamiento de la bentonita superactivada con iones de metal alcalino no se observa ningún retraso en la desintegración de los gránulos por la formación de gel en los granos de bentonita.

La bentonita superactivada con iones de metal alcalino se prepara preferentemente por activación de una bentonita cálcica. Se pueden usar bentonitas cálcicas habituales. Este tipo de bentonitas cálcicas presentan habitualmente capacidades de intercambio catiónico comprendidas en el intervalo de 50 mequiv/100 g a 120 mequiv/100 g. En principio también es posible usar para la superactivación una bentonita sódica.

Los iones de metal alcalino con los que está superactivada la bentonita se seleccionan preferentemente del grupo de los iones sodio y los iones potasio, prefiriéndose especialmente los iones sodio.

En la activación con iones sodio la bentonita usada como material de partida, especialmente la bentonita cálcica, se activa preferentemente con un compuesto del grupo formado por carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, fosfato sódico, oxalato sódico y citrato sódico. Los fosfatos sódicos adecuados son, por ejemplo, monofosfato trisódico y polifosfato trisódico. En la activación con iones potasio, el compuesto de potasio se selecciona preferentemente del grupo formado por carbonato potásico, hidrogenocarbonato potásico, fosfato potásico, citrato potásico y oxalato potásico. La activación de la bentonita, en especial la bentonita cálcica, se realiza en principio de manera habitual. Para ello se amasa la bentonita, que puede presentar una humedad comprendida en el intervalo de 20 a 40% en peso, con la cantidad calculada del compuesto de metal alcalino. A continuación, la bentonita superactivada con iones de metal alcalino se puede secar, moler y, dado el caso, tamizar para ajustar el tamaño de grano deseado.

La granulación de la bentonita superactivada con iones de metal alcalino, con especial preferencia la bentonita sódica, se lleva a cabo según procedimientos habituales. Por ejemplo, la bentonita en movimiento superactivada con iones de metal alcalino se puede rociar con la solución de vidrio soluble. Para ello se pueden usar, por ejemplo, mezcladores de caída libre, en los que se forma una cortina de partículas en descenso de la bentonita superactivada que se rocían después con la solución de vidrio soluble.

Después de la granulación se puede reducir el contenido de agua en los gránulos al valor deseado, por ejemplo

introduciendo aire caliente. Habitualmente, el contenido de agua en los gránulos de bentonita acabados se encuentra entre 6 y 14% en peso, preferentemente entre 7 y 12% en peso, con especial preferencia entre 8 y 10% en peso. Sin embargo, la granulación de la bentonita superactivada con iones de metal alcalino, en especial la bentonita sódica, se lleva a cabo preferentemente disponiendo la bentonita superactivada en un mezclador que funciona a alta velocidad y añadiendo la cantidad total del vidrio soluble en un plazo breve. La granulación se puede realizar tanto mediante un procedimiento discontinuo como mediante un procedimiento continuo. Para la granulación mediante el procedimiento discontinuo se puede usar el denominado mezclador de Eirich, y para la granulación continua, por ejemplo, un mezclador de reja de arado que trabaja de forma continua, como el que ofrece, por ejemplo, la empresa Lödige, o un anillo mezclador de capa, tal como un mezclador Lödige CB.

- 10 Otro objeto de la invención son gránulos de bentonita como los que se pueden obtener, por ejemplo, con el procedimiento antes mencionado. Estos gránulos de bentonita se caracterizan porque se disuelven muy rápidamente o se desintegran muy rápidamente en agua.

Los gránulos de bentonita de acuerdo con la invención presentan las siguientes propiedades:

- un volumen de hinchamiento de al menos 15 ml/2 g

- 15 - una desintegración en agua de al menos 80% en un plazo de 30 segundos.

Los gránulos de bentonita presentan preferentemente una desintegración en agua de al menos 90%, con especial preferencia de al menos 95% y con muy especial preferencia de al menos 99% en un plazo de 90 segundos.

La bentonita superactivada granulada presenta preferentemente un pH superior a 10 en una suspensión acuosa con un contenido en gránulos del 2% en peso.

- 20 La invención se explica con más detalle mediante ejemplos.

Procedimientos de medición usados

Capacidad de intercambio catiónico

Principio: La arcilla se trata con un gran exceso de una solución acuosa de NH_4Cl , se lava y se determina por análisis elemental la cantidad de NH_4^+ que permanece en la arcilla.

- 25
$$\text{Me}^+(\text{arcilla})^- + \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{arcilla})^- + \text{Me}^+$$

$$(\text{Me}^+ = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, 1/2 \text{Ca}^{2+}, 1/2 \text{Mg}^{2+} \dots)$$

Aparatos: Tamiz, 63 μm ; matraz Erlenmeyer esmerilado, 300 ml; balanza analítica; filtros de membrana al vacío, 400 ml; filtro de nitrato de celulosa, 0,15 μm (empresa Sartorius); armario de secado; condensador de reflujo; placa calentadora; unidad de destilación, VAPODEST-5 (empresa Gerhardt, nº 6550); matraz aforado, 250 ml; espectrómetro de absorción atómica con llama.

- 30 Reactivos químicos: Solución de NH_4Cl 2 N, reactivo de Neßler (empresa Merck, nº de art. 9028); solución de ácido bórico al 2%; sosa cáustica al 32%; ácido clorhídrico 0,1 N; solución de NaCl al 0,1%; solución de KCl al 0,1%.

Realización: Se tamizan 5 g de arcilla a través de un tamiz de 63 μm y se secan a 110°C. Después se pesan con precisión 2 g en la balanza analítica por pesada diferencial en el matraz Erlenmeyer esmerilado y se añaden 100 ml de la solución de NH_4Cl 2 N. La suspensión se hierve durante una hora a reflujo. En el caso de las bentonitas con un alto contenido en CaCO_3 se puede producir un desprendimiento de amoníaco. En estos casos debe añadirse solución de NH_4Cl hasta que ya no se pueda apreciar olor a amoníaco. Se puede realizar un control adicional con un papel indicador húmedo. Después de un tiempo de reposo de aproximadamente 16 h, la NH_4^+ -bentonita se filtra a través de un filtro de membrana al vacío y se lava con agua completamente desionizada (aproximadamente 800 ml) hasta que prácticamente ya no queden iones. La ausencia de iones en el agua de lavado se comprueba para iones NH_4^+ con el reactivo de Neßler sensible a ellos. El tiempo de lavado puede variar, dependiendo del tipo de arcilla, entre 30 minutos y 3 días. La NH_4^+ -arcilla lavada se retira del filtro, se seca durante 2 h a 110°C, se muele, se tamiza (tamiz de 63 μm) y se vuelve a secar durante 2 h a 110°C. Después se determina el contenido de NH_4^+ en la arcilla por análisis elemental.

- 40 Cálculo de la CEC: La CEC (capacidad de intercambio catiónico) de la arcilla se determina de manera convencional a partir del contenido de NH_4^+ en la NH_4^+ -arcilla hallado por análisis elemental del contenido en N. Para ello se usó el aparato Vario EL 3 de la empresa Elementar-Heraeus, Hanau, DE, según las indicaciones del fabricante. Los datos se expresan en mequiv/100 g de arcilla (mequiv/100 g).

Ejemplo: Contenido en nitrógeno = 0,93%;

Peso molecular: N = 14,0067 g/mol

$$CEC = \frac{0,93 \times 1.000}{14,0067} = 66,4 \text{ mequiv/100g}$$

CEC = 66,4 mequiv/100 g de NH_4^+ -bentonita

Determinación del contenido en agua

El contenido de agua en los productos a 105°C se halla usando el procedimiento DIN/ISO-787/2.

5 Determinación del pH en una muestra de bentonita

Se dispersan 2 g de la muestra en 98 ml de agua destilada. Después se determina el pH con un electrodo de vidrio calibrado.

Determinación de las velocidades de disolución de los gránulos

La velocidad de disolución de los gránulos se analiza con el procedimiento descrito en el documento WO 99/32591.

- 10 En primer lugar se tamizan los gránulos con un tamiz con una abertura de malla de 200 μm . Se introducen 8 g del material tamizado en un litro de agua acondicionada a 30°C y que presenta una dureza alemana de 21°. El residuo de los gránulos se tamiza con un tamiz con una abertura de malla de 0,2 mm y a continuación se seca a 40°C hasta que se alcance un peso constante. El residuo se pesa y la solubilidad se determina como diferencia con la cantidad de gránulos pesada inicialmente.

15 Determinación de la estabilidad mecánica

Se colocan entre 105 y 115 g de los gránulos sobre un tamiz con una abertura de malla de 0,15 mm y se eliminan por tamizado las proporciones de partícula fina.

- 20 Se colocan 100 g de los gránulos exentos de proporciones finas sobre un tamiz con una abertura de malla de 0,15 mm que está sujeto a un recipiente colector. Sobre los gránulos se colocan 3 pelotas de goma que presentan un diámetro de 2,9 mm. El tamiz se cubre con una tapa, estando prevista entre el tamiz y la tapa una distancia de 25 mm. El dispositivo compuesto por recipiente colector, tamiz y tapa se coloca en un sacudidor rotativo y se agita durante 15 min. A continuación se pesan los gránulos recogidos en el recipiente colector. Este número equivale al índice de molienda para un tiempo de agitación de 15 min.

- 25 El tamiz se vuelve a agitar durante 15 min y de nuevo se pesa el material recogido en el recipiente colector. La suma de las fracciones que pasan por el tamiz proporciona el índice de molienda para 30 min.

Determinación del volumen de hinchamiento

- 30 Una probeta graduada de 100 ml se llena con 100 ml de agua destilada o con una solución acuosa de 1% de carbonato sódico y 2% de polifosfato trisódico. Se colocan despacio con una espátula 2 g de bentonita en porciones de aproximadamente 0,1 a 0,2 g sobre la superficie del agua. Tras hundirse una porción añadida se añade la porción siguiente. Una vez añadidos y hundidos al fondo de la probeta los 2 g de bentonita, la probeta se deja reposar durante una hora a temperatura ambiente. A continuación se lee en la escala de la probeta la altura de la sustancia hinchada en ml/2 g.

Determinación del residuo del tamiz secador

- 35 En un tamiz con una abertura de malla correspondiente se pesan aproximadamente 50 g del material arcilloso secado al aire que se ha de analizar. El tamiz se conecta a un aspirador que aspira por el tamiz, a través de una ranura de aspiración que gira por debajo del fondo del tamiz, todas las proporciones que son más finas que el tamiz. El tamiz se cubre con una tapa de plástico y se pone en marcha el aspirador. Después de 5 minutos se desconecta el aspirador y se halla mediante pesada diferencial la cantidad de las proporciones más gruesas que han quedado en el tamiz.

Difracción de rayos X

- 40 Las radiografías se efectúan con un difractómetro de polvo de alta resolución de la empresa Philips (X'-Pert-MPD (PW3040)) equipado con un ánodo de CO.

Determinación del contenido de montmorillonita por adsorción de azul de metileno

El valor azul de metileno es una medida para la superficie interior de los materiales arcillosos.

a) Preparación de una solución de difosfato tetrasódico

- 45 Se pesan 5,41 g de difosfato tetrasódico con una precisión de 0,001 g en un matraz aforado de 1.000 ml y se enrasa bajo agitación con agua dest.

b) Preparación de una solución de azul de metileno al 0,5%

En un vaso de precipitados de 2.000 ml se disuelven 125 g de azul de metileno en aproximadamente 1.500 ml de agua dest.. La solución se decanta y se rellena con agua dest. a 25 l.

- 5 En un matraz Erlenmeyer se pesan con una precisión de 0,001 g 0,5 g de una bentonita de ensayo húmeda con una superficie interior conocida. Se añaden 50 ml de la solución de difosfato tetrasódico y la mezcla se calienta durante 5 minutos hasta la ebullición. Tras enfriarse a temperatura ambiente se añaden 10 ml de H_2SO_4 0,5 molar y se añade entre el 80 y el 95% del consumo final estimado de la solución de azul de metileno. Con la varilla de vidrio se recoge una gota de la suspensión y se coloca en un papel de filtro. Se forma una mancha de color negro azulado con un halo incoloro.
- 10 Ahora se añade más solución de azul de metileno en porciones de 1 ml y se repite la prueba de gotas. Se continúa con la adición hasta que el halo se tiña ligeramente de azul claro, es decir, hasta que la cantidad de azul de metileno añadida ya no sea absorbida por la bentonita de ensayo.

c) Ensayo de los materiales arcillosos

El ensayo del material arcilloso se realiza de la misma manera que para la bentonita de ensayo. A partir de la cantidad consumida de la solución de azul de metileno se puede calcular la superficie interior del material arcilloso.

- 15 Según este procedimiento, 381 mg de azul de metileno/g de arcilla equivalen a un contenido en montmorillonita del 100%.

Ejemplo 1:

Como bentonita se usó una bentonita cálcica natural que presenta las propiedades siguientes:

Tabla 1: Propiedades de la bentonita

Propiedad	Valor
Contenido en montmorillonita por adsorción de azul de metileno	75%
Contenido en minerales subordinados por mediciones de rayos X	
Cuarzo	< 1% en peso
Cristobalita	< 5% en peso
Feldespato	< 12% en peso
Capacidad de intercambio catiónico mediante el procedimiento de NH_4	75 mequiv/100 g

20

Esta bentonita se activó con diferentes proporciones de carbonato sódico. Como comparación sirvió una muestra de la bentonita que no había sido sometida a una activación. En la tabla 2 se resumen las muestras de bentonita obtenidas.

Tabla 2: Grado de activación de las bentonitas usadas

Bentonita	Activación	Cantidad añadida de carbonato sódico (% en peso)	Concentración de Na^+ en el eluato (mequiv/100 g)	Proporción de Na^+ de la CEC total (%)
1	ninguna	0	15	20
2	estequiométrica	3	76	100
3	sobreestequiométrica	4,3	96	126

25

Las bentonitas expuestas en la tabla 2 se granularon en cada caso con vidrio soluble, usándose dos clases de vidrio soluble que diferían en su módulo. En la tabla 3 se resumen los datos del vidrio soluble usado.

Tabla 3: Propiedades de los vidrios solubles usados para la granulación

Vidrio soluble	Módulo $\text{SiO}_2: \text{Na}_2\text{O}$
A	2,65
B	3,2

Activación de la bentonita

- 30 En un mezclador de Werner & Pfleiderer, modelo LUK 050 T, se colocan respectivamente 350 g de bentonita secada hasta un contenido en agua de aproximadamente 30% y se amasa durante 1 min. Sin detener el mezclador, se añade después la cantidad correspondiente de carbonato sódico y la mezcla se amasa durante otros 10 min. La masa se divide a mano en trozos pequeños y se seca en un armario de secado de ventilación forzada durante 2 a 4 horas a aproximadamente 75°C hasta alcanzar un contenido en agua de $10 \pm 2\%$. El material seco se muele después en un
- 35 molino de percusión con rotor Retsch, modelo SR 3, con un tamiz de 0,12 mm.

Preparación de los gránulos

- 5 En un mezclador intensivo de Eirich R02E se dispusieron respectivamente 1.000 g de la bentonita caracterizada en la tabla 2, y a través de un embudo se dosificó como aglomerante agua o una solución de vidrio soluble (A o B). Se usaron respectivamente soluciones de vidrio soluble con un contenido en sólidos del 10%, 20% y 40%. Se eligió el ajuste bajo para la frecuencia de giro del plato y la frecuencia de giro máxima para el ciclón. Los parámetros de aglomeración se eligieron en lo sucesivo, salvo que se indique lo contrario, de manera que más del 50% de los gránulos presentaran un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 0,4 a 1,4 mm. Para ello, los gránulos se tamizaron de forma correspondiente después de la granulación y el secado.

Estudio de la velocidad de dispersión

- 10 La velocidad de dispersión de los gránulos se estudió de la manera antes descrita. En la tabla 4 se resumen los datos hallados para una granulación con un vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,65, y en la tabla 5, para una granulación con un vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3,2. Además de los datos relativos a la desintegración de los gránulos, las tablas 4 y 5 también incluyen el volumen de hinchamiento de los gránulos obtenidos y el pH cuando los gránulos se disuelven en agua.

- 15 Tabla 4: Propiedades de los gránulos granulados con diferentes cantidades de vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,65 (comparación)

Bentonita	Aglomerante	Volumen de hinchamiento ml/2 mg	Solubilidad		pH	Proporción de vidrio soluble (%)
			90 s	30 s		
1	Agua	12	70	52	9,5	-
1	296 g A (10%)	12	75	61		1,2
1	313 g A (20%)	18	91	83		2,6
1	426 g A (40%)	18	99	98	10,6	7,2
2	314 g agua	20	66	30	10,7	-
2	352 g A (10%)	14	63	44	10,7	1,5
2	364 g A (20%)	14	98	91	10,6	3,1
2	430 g A (40%)	14	> 99,5	> 99,5	10,6	7,3
3	450 g agua	15	90	74	10,5	-
3	284 g A (10%)	20	100	100	10,5	1,2
3	330 g A (20%)	19	100	99,5	10,6	2,8
3	352 g A (40%)	17	> 99,5	> 99,5	10,5	6,0

- 20 Si se observan en primer lugar los gránulos granulados únicamente con agua, se aprecia que el volumen de hinchamiento se encuentra en 12 ml/2 mg para la bentonita no activada, asciende a 20 ml/2 g para la bentonita activada estequiométricamente y vuelve a bajar después a 15 ml/2 g para la bentonita superactivada.

Si se observa la solubilidad, la bentonita 3 superactivada ya se disuelve por completo en 30 s con una proporción de vidrio soluble de 1,2%, mientras que en el caso de la bentonita 2 activada estequiométricamente se requiere una proporción bastante mayor, del 7,3%, de vidrio soluble para alcanzar una disolución completa de los gránulos en el plazo de 30 s.

- 25 Todos los gránulos mostraron una elevada estabilidad mecánica y el desgaste según el procedimiento de ensayo antes descrito ascendió a $\leq 2\%$. También a una concentración baja de vidrio soluble se obtuvieron gránulos que presentaban una estabilidad mecánica suficiente para el uso técnico.

Tabla 5: Propiedades de los gránulos granulados con diferentes cantidades de vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3,2

Bentonita	Aglomerante	Volumen de hinchamiento ml/2 mg	Solubilidad		pH	Proporción de vidrio soluble (%)
			90 s	30 s		
1	Agua	12	70	52	9,5	-
1	252 g B (10%)	11	77	62		0,9
1	275 g B (20%)	13	96	84		1,9
1	341 g B (40%)	16	97	93		4,8
2	314 g agua	20	66	30	10,7	-
2	519 g B (10%)	13	99	94	10,4	1,5
2	410 g B (20%)	13	98	94	10,4	3,0
2	457 g B (40%)	18	> 99,5	> 99,5	10,1	6,6
3	258 g agua	15	90	74	10,5	-
3	305 g B (10%)	16,5	> 99,0	97,0	10,7	0,85
3	330 g B (20%)	17,0	> 99,5	> 99,5	10,6	1,8
3	352 g B (40%)	19,0	> 99,5	> 99,5	10,5	3,9

5 Cuando se usa un vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3,2, que, por tanto, presenta una proporción menor de bases fuertes, ya es suficiente una proporción de vidrio soluble del 1,8% para alcanzar, en el caso de la bentonita 3 superactivada, una disolución de los gránulos prácticamente completa en 30 s. En el caso de la bentonita activada estequiométricamente se requieren de nuevo proporciones mayores de vidrio soluble para lograr una disolución rápida de los gránulos.

10 Todos los gránulos mostraron una alta estabilidad mecánica y el desgaste según el procedimiento de ensayo antes descrito ascendió a $\leq 2\%$. También a una concentración baja de vidrio soluble se obtuvieron gránulos que presentaban una estabilidad mecánica suficiente para el uso técnico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de gránulos de bentonita de desintegración rápida, en el que:
se proporciona una bentonita superactivada con iones de metal alcalino que está superactivada con una cantidad de iones de metal alcalino equivalente a al menos 110% de su capacidad de intercambio catiónico; y
- 5 la bentonita superactivada con iones de metal alcalino se granula con una solución de vidrio soluble, presentando la solución de vidrio soluble un módulo $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}$ superior a 3,2, en el que X se selecciona entre sodio y potasio.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de vidrio soluble presenta un contenido en sólidos de al menos 10% en peso.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el ion de metal alcalino se selecciona del grupo de los iones sodio y los iones potasio.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de vidrio soluble se añade a la bentonita superactivada con iones de metal alcalino en una cantidad tal que los gránulos de bentonita contengan, con un contenido en agua de 8% en peso, una proporción de silicato de metal alcalino, especialmente de silicato sódico, inferior a 3,0% en peso.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la bentonita superactivada con iones de metal alcalino se prepara a partir de una bentonita que presenta un pH superior a 8 en una suspensión acuosa con un contenido en bentonita del 2% en peso.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la bentonita superactivada con iones de metal alcalino presenta una capacidad de hinchamiento en agua de al menos 15 ml/2 g.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la bentonita superactivada con iones de metal alcalino se prepara por activación de una bentonita cálcica.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la bentonita cálcica está activada con un compuesto del grupo formado por carbonato sódico, citrato sódico, hidrogenocarbonato sódico y los fosfatos sódicos.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los gránulos de bentonita se secan hasta alcanzar un contenido en agua comprendido en el intervalo de 6 a 14% en peso.
10. Gránulos de bentonita de desintegración rápida obtenidos con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que presentan las siguientes propiedades:
- un volumen de hinchamiento de al menos 15 ml/2 g;
- una desintegración en agua de al menos 80% en un plazo de 30 segundos, determinada según el procedimiento indicado en la descripción para la determinación de la velocidad de disolución de gránulos.
- 30 11. Gránulos de bentonita de desintegración rápida según la reivindicación 10, en los que los gránulos de bentonita presentan una desintegración en agua de al menos 90% en un plazo de 90 segundos, determinada según el procedimiento indicado en la descripción para la determinación de la velocidad de disolución de gránulos.
- 35 12. Gránulos de bentonita de desintegración rápida según la reivindicación 10 u 11, en los que los gránulos de bentonita presentan un pH superior a 10 en una suspensión acuosa con un contenido en gránulos del 2% en peso.
13. Gránulos de bentonita de desintegración rápida según una de las reivindicaciones 10 a 12, en los que los gránulos presentan, con un contenido en agua del 8% en peso, un contenido en silicato sódico inferior al 3% en peso.