(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 655 726**

(51) Int. CI.:

C08J 3/12 (2006.01)
C04B 24/18 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 16/04 (2006.01)
C04B 16/12 (2006.01)
A23K 20/111 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2010 PCT/IB2010/002185**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11015950**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2010 E 10768060 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2462182**

(54) Título: **Lignosulfonato en partículas aglomerado**

(30) Prioridad:

07.08.2009 US 538015

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2018

(73) Titular/es:

BORREGAARD INDUSTRIES LIMITED (100.0%)
Hjalmar Wessels Vie 10 P.O. Box 162
1701 Sarpsborg, NO

(72) Inventor/es:

REKNES, KARE

(74) Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Lignosulfonato en partículas aglomerado

Campo

La presente invención se refiere a los lignosulfonatos.

Antecedentes

Los lignosulfonatos se producen en grandes cantidades como subproducto de la industria del papel y de la pasta papelera, y tienen un número de usos industriales valiosos. Los lignosulfonatos se usan normalmente en su forma líquida tal como se producen. El secado mediante pulverización se ha empleado para convertir el líquido en un polvo finamente dividido, y algunos usuarios finales emplean el polvo resultante en lugar del líquido. El polvo de lignosulfonato se ha mezclado también con líquido de lignosulfonato para formar una pasta, y después se ha molido y tamizado.

Sumario de la invención

Los líquidos de lignosulfonatos incluyen una cantidad sustancial de agua. El contenido de agua aumenta el peso, el volumen y el coste de transporte del producto y puede ser un componente o diluyente indeseable para algunos usos finales. Los lignosulfonatos secados mediante pulverización incluyen normalmente una porción apreciable de partículas de polvo muy pequeñas. La molienda de una pasta de lignosulfonato secado puede consumir un tiempo y una energía apreciables, y puede proporcionar un producto que tiene un amplio rango de tamaños de partícula y que incluye una porción apreciable de partículas polvo muy pequeñas.

La presente invención proporciona en un aspecto un método para preparar un material en partículas, comprendiendo dicho método:

a) introducir o formar micropartículas de lignosulfonato en un aglomerador de lecho fluidizado;
b) introducir gas calentado y líquido de lignosulfonato en el aglomerador; y
c) agrandar las micropartículas para formar gránulos de lignosulfonato.

La invención proporciona en otro aspecto un material en partículas que comprende gránulos solubles en agua no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm y que consisten esencialmente en lignosulfonato.

La invención proporciona en un aspecto adicional un método para preparar un aditivo de cemento que comprende mezclar en seco un polvo de cemento con gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm.

La invención proporciona en otro aspecto adicional un aditivo de cemento que comprende una mezcla de polvo de cemento y gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm.

La invención proporciona en otro aspecto adicional una mezcla de hormigón o de cemento para pozos de petróleo que comprende una mezcla de cemento, agua, gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm y un árido o agente de soporte opcional.

Los gránulos de lignosulfonato divulgados pueden proporcionar una o más ventajas tales como un coste de fabricación bajo, características de dispensación sin polvo o casi sin polvo, características atractivas para la manipulación y el almacenamiento, una baja higroscopicidad y una rápida disolución acuosa.

Breve descripción de los dibujos

La **Fig. 1** es una vista esquemática de una realización del método de fabricación divulgado;
La **Fig. 2** es una vista esquemática de otra realización del método de fabricación divulgado;
La **Fig. 3** es un gráfico que muestra datos de la distribución del tamaño de partícula para un polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización y nueve muestras de gránulos de lignosulfonato no triturados;
La **Fig. 4** es un gráfico que muestra datos de la distribución del tamaño de partícula para un aditivo de cemento de un producto de condensación del ácido naftalenosulfónico y para tres muestras de gránulos de lignosulfonato de calcio no triturados;
La **Fig. 5** es un gráfico que compara la operabilidad del hormigón como una función del tiempo para las muestras de gránulos de lignosulfonato de calcio de la **Fig. 4** y para un polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización preparado a partir del mismo lignosulfonato de calcio; y
La **Fig. 6** es un gráfico que muestra datos de la distribución del tamaño de partícula para tres muestras de gránulos de lignosulfonato de calcio no triturados.

Descripción detallada

A menos que el contexto indique lo contrario, los siguientes términos tendrán el significado siguiente y serán aplicables tanto al singular como al plural:

Los términos "un", "uno", "una", "el", "la" “al menos uno”, y "uno o más" se usan indistintamente. Así, un aditivo de cemento que contiene "un" material de lignosulfonato puede incluir "uno o más" materiales de lignosulfonato.

La expresión "tamaño promedio" cuando se usa con respecto a una colección de partículas significa la menor abertura del tamiz (expresada en mm) que retendrá el 50 % en peso de las partículas de la colección usando el procedimiento de medición descrito en el Ejemplo 1.

El término "triturado" cuando se usa con respecto a un material de partículas significa que las partículas se han fracturado y reducido de tamaño durante el secado mediante corte, molienda, pulverización, trituración u otro procedimiento de fracturación que emplee fuerzas, aplicadas externamente, mayores que las fuerzas de fracturación de las partículas discretas que pueden haber sido experimentadas por las partículas que se desplazan a través del aglomerador de lecho fluidizado.

El término "seco" cuando se usa con respecto a un material en partículas significa que las partículas no incluyen una humedad visible y fluyen libremente cuando se vierten.

El término "gránulos" significa una colección de partículas cuyo tamaño promedio es de al menos 0,1 mm.

El término "lignosulfonato" incluye lignina sulfonada, productos de reacción de lignina sulfito y licores de sulfito residuales que, adicionalmente, se pueden hacer reaccionar, purificar, fraccionar o similares para producir materiales de interés que contienen lignosulfonato.

El término "micropartículas" significa una colección de partículas cuyo tamaño promedio es inferior a 0,1 mm.

La expresión "cemento Portland" incluye cemento Portland puro así como cementos mezclados que contienen cemento Portland y un extensor de cemento (por ejemplo, escoria de alto horno, o cenizas volátiles y otras puzolanas).

Los términos "preferente" y "preferentemente" se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar determinados beneficios, en determinadas circunstancias. No obstante, otras realizaciones también pueden ser preferentes, en las mismas o en otras circunstancias. Asimismo, el recitado de una o más realizaciones preferentes no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

El término "tamaño" cuando se usa con respecto a una partícula significa la menor abertura del tamiz (expresada en mm) que permitirá que la partícula pase a través del tamiz usando el procedimiento de medición descrito en el Ejemplo 1.

El recitado de un intervalo numérico usando puntos finales incluye todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). El recitado de conjuntos de puntos finales inferiores y superiores (por ejemplo, al menos 1, al menos 2, al menos 3, e inferior a 10, inferior a 5 e inferior a 4) incluye todos los intervalos que se pueden formar a partir de tales puntos finales (por ejemplo, de 1 a 10, de 1 a 5, de 2 a 10, de 2 a 5, etc.).

La **Fig. 1** muestra una vista esquemática ilustrativa de una realización del método de fabricación divulgado. El aglomerador de lecho fluido continuo **100** incluye una cubierta **102** que contiene el lecho fluidizado **104**. Las micropartículas de lignosulfonato **106** se pueden introducir en el lecho fluidizado **104** a través de una canaleta de entrada **108** (por ejemplo, en forma de un polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización), se pueden formar en el lecho fluidizado **104** mediante la adición de líquido de lignosulfonato **110** al lecho fluidizado **104**, por ejemplo, a través de una boquilla pulverizadora **112** u otro inyector adecuado, o se pueden, de ambas maneras, introducir y formar en el lecho fluidizado **104**. Se pueden introducir corrientes de gas calentado tales como las corrientes **114**, **116**, **118** y **120** (por ejemplo de aire calentado) en el lecho fluidizado **104** a través de las cámaras de suministro **122**, **124**, **126** y **128** y la placa de distribución **130**. Se puede introducir líquido de lignosulfonato **110** adicional en el lecho fluidizado **104** mediante boquillas pulverizadoras u otros inyectores adecuados tales como las boquillas pulverizadoras **132** y **134**. La exposición al gas calentado y al líquido de lignosulfonato en el aglomerador provocará que las micropartículas de lignosulfonato se aglomeren, crezcan o que agranden su tamaño. El gas residual del proceso tal como las corrientes de gas **136**, **138** se puede eliminar de la zona de expansión **140** en forma de una corriente de gas filtrada **142** mediante el paso a través de filtros tales como los filtros **144**, **146**, **148**, **150**, **152**, **154**, **156** y **158** montados en la placa de soporte para filtros **160**. Los gránulos de lignosulfonato **162** se pueden retirar del lecho fluidizado **104** a través de la canaleta de salida **164**. Las micropartículas y los aglomerados de menor tamaño se pueden separar de los gránulos **162** (usando, por ejemplo, clasificación por aire) y se pueden devolver a la

canaleta de entrada **108** para una aglomeración o crecimiento adicional en el lecho fluidizado **104**, y los gránulos de lignosulfonato remanentes se pueden recoger y usar en varias aplicaciones de producto.

La **Fig. 2** muestra una vista esquemática ilustrativa de otra realización del método de fabricación divulgado. El aglomerador de lecho fluido discontinuo **200** incluye una cubierta **202** que contiene el lecho fluidizado **204**. Las micropartículas de lignosulfonato **206** se pueden introducir en el lecho fluidizado **204** a través de los conductos de entrada **208**, **210**. Se pueden introducir corrientes de gas calentado tales como las corrientes **212**, **214**, **216** y **218** (por ejemplo de aire calentado) en el lecho fluidizado **204** a través de los conductos de suministro **220**, **222** y la placa de distribución **224**. Se puede introducir líquido de lignosulfonato **226** adicional en el lecho fluidizado **204** mediante boquillas pulverizadoras u otros inyectores adecuados tales como la boquilla pulverizadora **228**. La exposición al gas calentado y al líquido de lignosulfonato en el aglomerador provocará que las micropartículas de lignosulfonato se aglomeren, crezcan o que agranden su tamaño. El gas residual del proceso tal como las corrientes de gas **230**, **232** se puede eliminar de la zona de expansión **234**. Los gránulos de lignosulfonato **236** se pueden retirar del lecho fluidizado **204** a través del conducto de salida **238**. Las micropartículas y los aglomerados de menor tamaño se pueden separar de los gránulos **236** (usando, por ejemplo, clasificación por aire) y se pueden emplear en la corriente de micropartículas de lignosulfonato **206**, o en lugar de ella, cuando el siguiente lote de lignosulfonato aglomerado se prepara en el aparato **200**. Los gránulos de lignosulfonato remanentes se pueden recoger y usar en varias aplicaciones de producto.

Se pueden emplear una variedad de configuraciones de aparatos y parámetros de proceso en un aparato tal como el mostrado en la **Fig. 1** o la **Fig. 2**. Por ejemplo, se puede emplear una aplicación superior por pulverización de lignosulfonatoen el aparato de la **Fig. 1** o una aplicación inferior por pulverización de lignosulfonato en el aparato de la **Fig. 2** Se puede introducir una corriente de micropartículas de lignosulfonato al inicio del funcionamiento de un aparato de aglomeración continua tal como el mostrado en la **Fig. 1** y después desconectarla, siendo el aparato operado a partir de entonces solamente usando introducción de líquido de lignosulfonato. Los parámetros del proceso, que incluyen las velocidades de introducción de las micropartículas de lignosulfonato, del líquido de lignosulfonato y del gas calentado; la corriente de gas total o localizada y las temperaturas del lecho; y otros parámetros que apreciarán los expertos habituales en la técnica de la aglomeración en lecho fluidizado, se pueden ajustar o modificar de otro modo a fin de controlar la velocidad y el grado de aglomeración, el crecimiento u otro agrandamiento de las micropartículas. Por ejemplo, las temperaturas de la corriente de gas calentado para una operación continua del aglomerador de lecho fluidizado pueden ser de 170 a 250 °C o de 170 a 210 °C, y las temperaturas del lecho para una operación continua del aglomerador de lecho fluidizado pueden ser de 60 a 80 °C. Los tiempos de retención en el lecho pueden ser, por ejemplo, inferiores a dos horas, inferiores a una hora, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 minutos. De forma deseable las temperaturas del lecho, los tiempos de retención en el lecho y otras condiciones son tales que los gránulos de lignosulfonato experimentan el grado de agrandamiento deseado sin llegar a oxidarse significativamente o sin degradarse de otro modo indebidamente. La proporción de micropartículas de lignosulfonato usadas para fabricar los gránulos de lignosulfonato deseados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm puede representar, por ejemplo, de un 0 a aproximadamente un 40 % o de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 35 % en peso de los gránulos recogidos. La proporción de líquido de lignosulfonato usado para fabricar tales gránulos puede representar, por ejemplo, de un 100 a aproximadamente un 60 % o de aproximadamente un 99 a aproximadamente un 65 % en peso de los gránulos recogidos.

Se puede emplear una variedad de lignosulfonatos para preparar los gránulos divulgados. Se pueden obtener lignosulfonatos ilustrativos a partir de una variedad de fuentes que incluyen maderas duras, maderas blandas y corrientes de efluentes o reciclaje. Los lignosulfonatos se pueden usar en formas brutas o puras, por ejemplo, en estado "tal cual" o en condición de licor entero, o en una forma de lignosulfonato purificado a partir de la cual o en la cual se han eliminado o destruido azúcares y otros constituyentes sacáridos, o a partir de la cual o en la cual los constituyentes inorgánicos se han eliminado parcial o totalmente. Los lignosulfonatos se pueden usar en formas de sal que incluyen lignosulfonatos de calcio, lignosulfonatos de sodio, lignosulfonatos de amonio, lignosulfonatos de potasio, lignosulfonatos de magnesio y mezclas o combinaciones de los mismos. Los lignosulfonatos están disponibles en una serie de proveedores que incluyen Borregaard LignoTech, Georgia-Pacific Corporation, Lenzing AG y Tembec Inc.

Se puede emplear una variedad de aglomeradores de lecho fluido para preparar los gránulos divulgados. Aglomeradores ilustrativos incluyen aquellos mostrados o descritos en las patentes de Estados Unidos 3, 913, 847 (Glatt et al.) y 6, 740, 632 B1 (Jacob et al.). Otros aglomeradores de lecho fluidizado están disponibles en proveedores comerciales que incluyen Glatt Air Techniques, Inc. y Niro, Inc. Los gránulos divulgados se pueden preparar también modificando un secador de lecho fluidizado para pulverizar o añadir de otro modo el líquido de lignosulfonato a partículas de lignosulfonato calentadas. Por ejemplo, se podría añadir una pulverización de líquido de lignosulfonato al reactor de lecho fluidizado para lignosulfonato en polvo descrito en la patente de Estados Unidos N.º 3, 746, 740 (Markham et al.) y las temperaturas de funcionamiento y los tiempos de residencia descritos en el mismo se podrían reducir para limitar o evitar la oxidación del lignosulfonato. Las temperaturas de funcionamiento, los tiempos de residencia y las velocidades de adición del líquido por pulverización se podrían ajustar para llevar a cabo el agrandamiento de las micropartículas de lignosulfonato y la formación de gránulos de lignosulfonato.

Los gránulos recogidos pueden consistir, o consistir esencialmente, en lignosulfonato y puede estar revestidos o no revestidos. Los gránulos pueden tener, por ejemplo, un tamaño promedio de 0,1 a 10 mm, de 0,1 a 5 mm, de 0,1 a 2 mm, de 0,1 a 1 mm, o de 0,1 a 0,5 mm. Los gránulos recogidos contienen idealmente muy poco o nada (por ejemplo, menos de un 5 % en peso, menos de un 3 % en peso, menos de un 1 % en peso) de partículas que tienen un tamaño inferior a 0,1 mm. Los gránulos también tienen idealmente una densidad mayor (por ejemplo, una densidad aparente sin comprimir de 550 a 800 o de 560 a 775 kg/m^3) que el polvo secado mediante pulverización preparado usando el mismo líquido de partida de lignosulfonato. Cuando se humedecen o se exponen de otro modo a condiciones húmedas o a agua, los gránulos exhiben idealmente una absorción de humedad más lenta, continúan fluyendo libremente a mayores contenidos de humedad o son menos propensos a la formación de grumos que los polvos secados mediante pulverización preparados usando el mismo líquido de partida de lignosulfonato. Cuando se comparan con tales polvos secados mediante pulverización, los gránulos tienen idealmente también una menor tendencia a escaparse del envase (por ejemplo, bolsas de papel), emiten poco polvo o sustancialmente nada de polvo cuando se vierten, tienen una menor tendencia a permanecer en el envase cuando se vierten, o son eliminados fácilmente de un sitio de derrame si se derraman accidentalmente.

Los gránulos de lignosulfonato divulgados se pueden usar en una variedad de productos y usos que incluyen aditivos de cemento, cementos para pozos (por ejemplo, para pozos de gas, petróleo o agua), dispersantes de pigmentos, separadores de baterías, alimentos para animales y productos químicos agrícolas, incluidos los productos o usos mencionados en las patentes de Estados Unidos N.º 2, 582, 459 (Salathiel), 4, 284, 433 (Aignesberger et al.), 5, 215, 584 (Buxbaum et al.), 5, 728, 209 (Bury et al.), 5, 766, 323 (Butler et al.), 6, 238, 475 B1 (Gargulak et al.), 6, 648, 962 B2 (Berke et al.) y 6, 840, 318 B2 (Lee et al.) y en la solicitud de patente PCT publicada N.º WO/01 36344 A2 (LignoTech USA, Inc.).

Los gránulos divulgados tienen un valor particular en aditivos de cemento y cementos para pozos, y se pueden proporcionar en forma de partículas secas que se pueden transportar, almacenar o dispensar mucho más convenientemente que los correspondientes aditivos fabricados con líquidos de lignosulfonato o en polvos de micropartículas (por ejemplo, polvos secados mediante pulverización). Los gránulos proporcionan idealmente una fluidez, un contenido de agua, un retardo del tiempo de fraguado o una incorporación de aire comparables o mejorados en comparación con los aditivos de cemento preparados a partir de polvos de lignosulfonato secados mediante pulverización preparados a partir del mismo líquido de partida de lignosulfonato. Los aditivos de cemento y los cementos para pozos que contienen los gránulos pueden incluir una variedad de adyuvantes, por ejemplo otros plastificantes y superplastificantes de cemento tales como sulfonatos de melamina (MSF), sulfonatos de naftaleno (PNS), policarboxilatos y polímeros de éter policarboxílico (PCE). La cantidad total de plastificante o superplastificante de cemento, incluyendo cualquier lignosulfonato que pueda estar presente, puede ser, por ejemplo, de hasta aproximadamente el 100 % del peso de cemento empleado en la mezcla final de hormigón o cemento para pozos, aunque idealmente proporciona mejoras de las propiedades deseadas a niveles de adición mucho más bajos, por ejemplo, a niveles de un 0,1 a un 1 % de sólidos basado en el peso del cemento. Se pueden emplear agentes desespumantes, por ejemplo, tri-n-butilfosfato (TBP) y tri-isobutilfosfato (TiBP), por ejemplo en cantidades de aproximadamente un 0,1-0,2 % en peso basado en el peso del cemento. Se puede emplear una variedad de biocidas u otros conservantes, que incluyen compuestos que producen formaldehído (por ejemplo, a aproximadamente un 0,1-0,2 % en peso basado en el peso del cemento), compuestos fenólicos (por ejemplo, a aproximadamente un 0,2-0,5 % en peso basado en el peso del cemento) y preparaciones de isotiazolinona (por ejemplo, a aproximadamente un 0,02-0,2 % en peso basado en el peso del cemento). Idealmente, sin embargo, los gránulos divulgados se pueden envasar sin requerir biocidas. Se pueden emplear retardantes, por ejemplo, sacarosa, gluconatos, fosfatos (por ejemplo, pirofosfato de tetrapotasio, tripolifosfato de sodio y hexametafosfato de sodio), por ejemplo, en cantidades de aproximadamente un 0,2-2 % en peso basado en el peso del cemento. Se pueden emplear aceleradores, por ejemplo silicatos y sales de los mismos que incluyen las sales de sodio o potasio, aluminatos, carbonatos, formiatos, hidróxidos de aluminio amorfos y sulfato de aluminio, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente un 1-3 % en peso basado en el peso del cemento. Se pueden emplear agentes que incorporan aire, por ejemplo resinas naturales (por ejemplo, jabón de resina, resinas *tall*, colofonia y otras resinas de goma y resinas de raíz) y tensioactivos sintéticos no iónicos o iónicos (por ejemplo, alquil poliglicol éteres, sulfatos de alquilo y sulfonatos de alquilo), por ejemplo, en cantidades de aproximadamente un 0,5-1 % en peso basado en el peso del cemento. También se pueden emplear estabilizadores y reductores de la sedimentación, por ejemplo derivados de almidón y otros polisacáridos (por ejemplo, éter de celulosa, éter de almidón, goma de xantano y goma whelan), polímeros sintéticos de alto peso molecular (por ejemplo, óxidos de polietileno y poliacrilatos) y sustancias inorgánicas de grano fino con superficies específicas grandes (por ejemplo, polvo de sílice, suspensiones de sílice y soles de sílice), por ejemplo, en cantidades de hasta aproximadamente un 1 % en peso basado en el peso del cemento. La naturaleza seca de los gránulos divulgados permite su uso para fabricar aditivos de cemento seco que se pueden combinar con cemento, áridos y agua para preparar mezclas de hormigón a dilución reducida en comparación con las mezclas de hormigón preparadas usando aditivos líquidos de lignosulfonato. Los gránulos divulgados se pueden combinar también con cemento, agentes de soporte y agua para fabricar cementos para pozos de petróleo con características de fluidez y fraguado deseables.

Realizaciones de la presente invención se resumen en los siguientes puntos.

1. Un método para preparar un material en partículas, comprendiendo dicho método:

a) introducir o formar micropartículas de lignosulfonato en un aglomerador de lecho fluidizado;
b) introducir gas calentado y líquido de lignosulfonato en el aglomerador; y
c) agrandar las micropartículas para formar gránulos de lignosulfonato.

2. Un método de acuerdo con el punto 1 que comprende introducir el líquido de lignosulfonato mediante pulverización del mismo sobre el lecho fluidizado.

3. Un método de acuerdo con el punto 1 en el que el gas calentado es aire a una temperatura de 170 a 250 °C.

4. Un método de acuerdo con el punto 1 en el que el lecho tiene una temperatura de lecho de 60 a 80 °C.

5. Un método de acuerdo con el punto 1 que comprende agrandar las micropartículas para formar gránulos de lignosulfonato que tienen un tamaño promedio de 0,1 a 10 mm.

6. Un método de acuerdo con el punto 1 que comprende agrandar las micropartículas para formar gránulos de lignosulfonato que tienen un tamaño promedio de 0,1 a 2 mm.

7. Un método de acuerdo con el punto 1 que comprende formar gránulos de lignosulfonato que tienen una densidad aparente sin comprimir de 550 a 800 kg/m^3.

8. Material en partículas que comprende gránulos solubles en agua no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm y que consisten esencialmente en lignosulfonato.

9. Un material en partículas de acuerdo con el punto 8 en el que los gránulos tienen un tamaño promedio de 0,1 a 10 mm.

10. Un material en partículas de acuerdo con el punto 8 en el que los gránulos tienen una densidad aparente sin comprimir de 550 a 800 kg/m^3.

11. Un material en partículas de acuerdo con el punto 8 en el que los gránulos fluyen libremente y no emiten sustancialmente nada de polvo cuando se vierten.

12. Un material en partículas de acuerdo con el punto 8 en el que los gránulos consisten esencialmente en lignosulfonato de calcio, sodio o magnesio.

13. Un método para preparar un aditivo de cemento que comprende mezclar en seco un polvo de cemento con gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm.

14. Un método de acuerdo con el punto 13, en el que el polvo de cemento comprende cemento Portland.

15. Un método de acuerdo con el punto 13 en el que los gránulos tienen un tamaño promedio de 0,1 a 10 mm.

16. Un método de acuerdo con el punto 13 en el que los gránulos tienen una densidad aparente sin comprimir de 550 a 800 kg/m^3.

17. Un método de acuerdo con el punto 13 en el que los gránulos consisten esencialmente en lignosulfonato de calcio, sodio o magnesio.

18. Un método de acuerdo con el punto 13 que comprende mezclar en seco el polvo de cemento con de un 0,1 a un 1 % en peso de gránulos basado en el peso del cemento.

19. Un método de acuerdo con el punto 13 que comprende mezclar en seco el polvo de cemento con un sulfonato de melamina, un sulfonato de naftaleno, policarboxilato o éter policarboxílico.

20. Un aditivo de cemento que comprende una mezcla de polvo de cemento y gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm.

21. Un aditivo de acuerdo con el punto 20, en el que el polvo de cemento comprende cemento Portland.

22. Un aditivo de acuerdo con el punto 20 en el que los gránulos tienen un tamaño promedio de 0,1 a 10 mm.

23. Un aditivo de acuerdo con el punto 20 en el que los gránulos consisten esencialmente en lignosulfonato de calcio, sodio o magnesio.

24. Un aditivo de acuerdo con el punto 20 comprendiendo el aditivo adicionalmente sulfonato de melamina, sulfonato de naftaleno, policarboxilato o éter policarboxílico.

25. Una mezcla de hormigón o cemento para pozos de petróleo que comprende una mezcla de cemento, agua, gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm y opcionalmente un árido o agente de soporte.

La invención se describirá adicionalmente en los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Gránulos aglomerados

Se empleó un aglomerador de lecho fluidizado GLATT® de alimentación continua equipado con cabezales de pulverización para la introducción de líquido de pulverización inferior a fin de preparar una serie de gránulos de lignosulfonato. El aglomerador se operó inicialmente utilizando micropartículas de lignosulfonato secadas mediante pulverización (fabricadas usando líquido de lignosulfonato BORRESPERSE® CA-SA de Borregaard LignoTech) como alimentación de siembra, líquido de lignosulfonato BORRESPERSE CA-SA adicional en las unidades de pulverización inferior como alimentación líquida de aglomeración y aire de proceso calentado a aproximadamente 190 °C. Las corrientes de alimentación de siembra y de líquido se introdujeron inicialmente en una proporción en peso de 30:70. El aglomerador se hizo funcionar a plena capacidad usando un tiempo de residencia en el lecho de aproximadamente 15-20 minutos, y al 50 % de su capacidad usando un tiempo de residencia en el lecho de aproximadamente 25-30 minutos. La alimentación de micropartículas se pudo desconectar poco después del inicio de cada operación y se pudo obtener gránulos similares aumentando el tiempo de residencia en el lecho a aproximadamente 25-30 minutos para el funcionamiento a plena capacidad y a aproximadamente 40-45 minutos para el funcionamiento al 50 % de capacidad. Se preparó una serie de 9 muestras de gránulos. Las curvas de distribución del tamaño de partícula para estas muestras se identifican en la **Fig. 3** como la Curva **B** a la Curva **J**, junto con una curva de comparativa con la distribución del tamaño de partícula (Curva **A**) para el polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización. La **Fig. 3** emplea un eje del tamaño de partícula horizontal logarítmico, y las diferencias de los tamaños de partícula de las muestras, por tanto, parecen a primera vista algo comprimidas. Debido al tamaño promedio de partícula significativamente más pequeño de la muestra comparativa de secado mediante pulverización de la Curva **A**, se empleó la difracción láser para medir su distribución del tamaño de partícula. Se usaron tamices para medir las distribuciones del tamaño de partícula para las muestras de gránulos de la Curva **B** a la Curva **J**. El procedimiento de medición mediante tamiz empleó aproximadamente 200 g de porciones de los gránulos ensayados. Los gránulos se vertieron sobre una pila de tamices de medición de tamaños graduados y se agitaron durante 5 minutos usando un vibrador de tamiz modelo 1132-2-A (de Pascall Engineering), y se pesaron después para determinar el peso de los gránulos en cada tamiz.

Los resultados de la **Fig. 3** muestran que el polvo secado mediante pulverización de la Curva **A** tenía un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 0,09 mm y una distribución del tamaño de partícula relativamente amplia mientras que los gránulos producidos usando el aglomerador de lecho fluidizado tenían tamaños de partícula promedio de aproximadamente 0,11 a aproximadamente 0,6 mm y distribuciones del tamaño de partícula mucho más estrechas. Para el polvo secado mediante pulverización de la Curva **A**, más de la mitad del polvo en peso tenía un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm. Para la muestra de gránulos identificada como Curva **B**, menos de aproximadamente un 35 % en peso de los gránulos tenía un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm. Para las muestras de los gránulos de la Curva **C** a la Curva **J**, menos de aproximadamente un 3 % en peso de los gránulos tenía un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm.

Las propiedades de flujo seco se evaluaron colocando individualmente muestras de 200 g de cada gránulo y del polvo de la Curva **A** en un tubo graduado de plástico vertical de 360 mm de altura por 70 mm de diámetro, cuyo extremo inferior se había equipado con un embudo de plástico. El embudo tenía una salida de 22 mm de diámetro situada 150 mm por encima de la balanza de laboratorio modelo PG5002-S (de Mettler-Toledo). Las curvas de flujo se prepararon midiendo el peso total de la muestra debajo del embudo a intervalos de un segundo. Dependiendo del tamaño promedio de partícula de la muestra de gránulos, los gránulos salieron del embudo 9-12 segundos después del comienzo de la medición, saliendo las muestras de tamaño promedio de partícula más grande más rápidamente que las muestras de tamaño promedio de partícula más pequeño. La muestra de polvo de la Curva **A** permaneció en el tubo graduado y en el embudo y no se cayó sobre la balanza.

La velocidad de disolución acuosa se evaluó colocando individualmente cantidades suficientes de cada muestra de gránulos en agua desionizada para proporcionar un 45 % o un 50 % de materia seca en una solución de 2 kg. El agua se agitó en un vaso de precipitados de 2 l a aproximadamente 550 r.p.m. usando un motor de agitación modelo RW 20 (de Kanke & Kunkel) equipado con una hélice de metal de dos palas. La muestra se dejó caer sobre el agua, toda de una vez, y se empleó un cronómetro para medir el tiempo requerido para obtener una mezcla uniformemente disuelta. Las soluciones de materia seca al 45 % se disolvieron en un tiempo de 10 a 30 minutos, y las soluciones de materia seca al 50 % se disolvieron en un tiempo de 30 a 45 minutos. En una operación de comparación, una solución de materia seca al 45 % elaborada con el polvo secado mediante pulverización de la Curva **A** requirió 60 minutos para su disolución, y una solución de materia seca al 50 % requirió 75 minutos para su

disolución.

Ejemplo 2

Aditivos de cemento

Usando el método del Ejemplo 1, se prepararon gránulos de lignosulfonato usando lignosulfonato de calcio BORRESPERSE® CA de Borregaard LignoTech. La **Fig. 4** muestra una curva de distribución del tamaño de partícula (Curva **K**) para un aditivo de cemento de comparación vendido como producto de condensación de ácido naftalenosulfónico TAMOL® NH 7519 (de BASF) y tres curvas de distribución del tamaño de partícula para gránulos finos (Curva **L**), medios (Curva M) y gruesos (Curva **N**) elaborados con lignosulfonato de calcio BORRESPERSE CA. El eje horizontal en la **Fig. 4** muestra la abertura del tamiz en mm y es no lineal.

Se prepararon mezclas de hormigón en lotes de 60 l utilizando cemento Portland EN 197-1 CEM I 42.5 R (Portland estándar 30 de Embra, densidad de 350 kg/m^3), árido clasificado por tamaño de acuerdo con la norma DIN EN 480-1 (0-8 mm: 55 % en peso; %; 8-12 mm: 22,5 % en peso; %; 12-16 mm: 22,5 % en peso; 16 mm de D_{max}) y una proporción en peso agua:cemento de 0,5, junto con las muestras de la **Fig. 4** como aditivos de cemento con de un 0,28 a un 0,3 % de sólidos por peso de cemento (sbwc “solids by weight content”, por sus siglas en inglés). También se preparó una mezcla de hormigón usando polvo de lignosulfonato elaborado con lignosulfonato de calcio BORRESPERSE CA secado mediante pulverización. Las mezclas de hormigón se evaluaron para determinar el contenido de aire, la densidad, el tiempo de fraguado, el asentamiento inicial y la pérdida de asentamiento. Los aditivos de cemento secos individuales se colocaron también en un recipiente calibrado de 1 l y se evaluaron para determinar sus densidades aparentes sin compactar. A continuación, las muestras sin compactar se hicieron vibrar durante 30 segundos usando una mesa de vibración. El recipiente calibrado se volvió a llenar y se hizo vibrar de nuevo durante otros 30 segundos y se registró una densidad para el aditivo compactado resultante. Los aditivos de cemento individuales también se evaluaron para determinar el % en peso de materia seca. Los resultados de las evaluaciones de la mezcla de hormigón y los aditivos se muestran a continuación en la Tabla A. Los resultados de pérdida de asentamiento también se muestran en la **Fig. 5** para el polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización (Curva **O**) y los gránulos de lignosulfonato finos (Curva **P**), medios (Curva **Q**) y gruesos (Curva **R**) mostrados también en la **Fig. 4**. Los resultados en la **Fig. 5** y la Tabla A muestran que, en comparación con el lignosulfonato secado mediante pulverización, los lignosulfonatos granulados tenían un mayor contenido de aire, un asentamiento inicial similar, una retención del asentamiento mejorada y un tiempo de fraguado similar. En comparación con el polvo de producto de condensación de ácido naftalenosulfónico, los lignosulfonatos granulados tenían un mayor contenido de aire, un mayor asentamiento inicial y un tiempo de fraguado más prolongado. Tanto el lignosulfonato secado mediante pulverización como el polvo de producto de condensación de ácido naftalenosulfónico formaban una cantidad de polvo considerable cuando se vertían, mientras que no se observó formación de polvo al verter los lignosulfonatos granulados.

Tabla A

Propiedades del hormigón y de los aditivos					
	TAMOL Polvo (Curva K)	**Polvo BORRESPERSE CA secado mediante pulverización**	**Gránulos BORRESPERSE CA finos (Curvas L y P)**	**Gránulos BORRESPERSE CA medios (Curvas M y Q)**	**Gránulos BORRESPERSE CA gruesos (Curvas N y R)**
Dosificación (% sbwc)	0,30	0,30	0,29	0,30	0,28
Contenido de aire (% en vol)	2,2	3,7	6,7	6,0	6,8
Densidad (kg/m^3)	2393	2341	2282	2292	2271
Tiempo de fraguado (horas)	4,0	10,5	9,8	9,8	10,1
Asentamiento (mm) a tiempo:					
0 min	73	200	205	202	208
15 min		200	198	207	204
30 min		182	180	187	195

Propiedades del hormigón y de los aditivos					
	TAMOL Polvo (Curva K)	**Polvo BORRESPERSE CA secado mediante pulverización**	**Gránulos BORRESPERSE CA finos (Curvas L y P)**	**Gránulos BORRESPERSE CA medios (Curvas M y Q)**	**Gránulos BORRESPERSE CA gruesos (Curvas N y R)**
60 min		135	150	165	178
90 min					
Densidad aparente (kg/m^3):					
Sin compactar	435	536	565	563	654
Vibración 1 min	520	649	657	659	765
Materia seca (%)	88,1	92,8	93,9	92,3	92,2

Ejemplo 3

Aditivos de cemento adicionales

Usando el método del Ejemplo 1, se prepararon gránulos de lignosulfonato usando lignosulfonato de sodio BORRESPERSE® NA de Borregaard LignoTech. La **Fig. 6** muestra las curvas de distribución del tamaño de partícula para los gránulos finos (Curva S), medios (Curva T) y gruesos (Curva U) resultantes. El eje horizontal en la **Fig. 6** muestra la abertura del tamiz en mm y es no lineal. Usando el método del Ejemplo 2, se usaron los gránulos y un polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización preparados a partir de lignosulfonato de sodio BORRESPERSE NA como aditivos de cemento a un 0,30 % sbwc, y se evaluaron para determinar el contenido de aire, la densidad, el tiempo de fraguado, el asentamiento inicial y la pérdida de asentamiento. Los aditivos secados también se evaluaron para determinar las densidades aparentes sin compactar y compactadas, y el % en peso de materia seca. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla B. En comparación con el lignosulfonato secado mediante pulverización, los lignosulfonatos granulados tenían un contenido de aire ligeramente mayor, un asentamiento inicial más bajo, una retención del asentamiento similar y un tiempo de fraguado similar. El polvo de lignosulfonato secado mediante pulverización formaba una cantidad de polvo considerable cuando se vertía, mientras que no se observó formación de polvo al verter los lignosulfonatos granulados.

Tabla B

Propiedades del hormigón y de los aditivos				
	Polvo BORRESPERSE CA secado mediante pulverización	**Gránulos BORRESPERSE NA finos (Curva S)**	**Gránulos BORRESPERSE NA medios (Curva T)**	**Gránulos BORRESPERSE NA gruesos (Curva U)**
Dosificación (% sbwc)	0,30	0,30	0,30	0,30
Contenido de aire (% en vol)	3,6	4,4	4,3	4,4
Densidad (kg/m^3)	2349	2331	2329	2329
Tiempo de fraguado (horas)	6,6	6,6	7,0	6,5
Asentamiento (mm) a tiempo:				
0 min	200	179	184	177
15 min	178	157	143	153
30 min	144	90	107	90

Propiedades del hormigón y de los aditivos				
	Polvo BORRESPERSE CA secado mediante pulverización	**Gránulos BORRESPERSE NA finos (Curva S)**	**Gránulos BORRESPERSE NA medios (Curva T)**	**Gránulos BORRESPERSE NA gruesos (Curva U)**
60 min	83	78	87	64
90 min				
Densidad aparente (kg/m^3):				
Sin compactar	577	560	580	562
Vibración 1 min	689	660	685	648
Materia seca (%)	94,9	92,0	92,0	91,7

Habiendo descrito así las realizaciones preferentes de la presente invención, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que las enseñanzas encontradas en el presente documento se pueden aplicar a otras realizaciones diferentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material en partículas, comprendiendo dicho método:

a) introducir o formar micropartículas de lignosulfonato en un aglomerador de lecho fluidizado;
b) introducir gas calentado y líquido de lignosulfonato en el aglomerador; y
c) agrandar las micropartículas para formar gránulos de lignosulfonato.

2. Un método para preparar un aditivo de cemento que comprende mezclar en seco un polvo de cemento con gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm.

3. Material en partículas que comprende gránulos solubles en agua no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm y que consisten esencialmente en lignosulfonato.

4. Un aditivo de cemento que comprende una mezcla de polvo de cemento y gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm.

5. Una mezcla de hormigón o cemento para pozos de petróleo que comprende una mezcla de cemento, agua, gránulos de lignosulfonato no triturados que tienen un tamaño promedio de al menos 0,1 mm y opcionalmente un árido o agente de soporte.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende introducir el líquido de lignosulfonato mediante pulverización del mismo sobre el lecho fluidizado.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el gas calentado es aire a una temperatura de 170 a 250 °C.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el lecho tiene una temperatura de lecho de 60 a 80 °C.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, un material en partículas de acuerdo con la reivindicación 3, o un aditivo de cemento de acuerdo con la reivindicación 4, en los que los gránulos de lignosulfonato tienen un tamaño promedio de 0,1 a 10 mm.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, un material en partículas de acuerdo con la reivindicación 3, o un aditivo de cemento de acuerdo con la reivindicación 4, en los que los gránulos de lignosulfonato tienen un tamaño promedio de 0,1 a 2 mm y una densidad aparente sin comprimir de 550 a 800 kg/m^3.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, un material en partículas de acuerdo con la reivindicación 3, o un aditivo de cemento de acuerdo con la reivindicación 4, en los que los gránulos de lignosulfonato consisten esencialmente en lignosulfonato de calcio, sodio o magnesio.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, o un material en partículas de acuerdo con la reivindicación 3, en los que los gránulos de lignosulfonato fluyen libremente y no emiten sustancialmente polvo cuando se vierten.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, o un aditivo de cemento de acuerdo con la reivindicación 4, en los que el polvo de cemento comprende cemento Portland.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, o un aditivo de cemento de acuerdo con la reivindicación 4, en los que los gránulos de lignosulfonato son de un 0,1 a un 1 % en peso del peso del cemento.

15. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, o un aditivo de cemento de acuerdo con la reivindicación 4, en los que el aditivo comprende adicionalmente sulfonato de melamina, sulfonato de naftaleno, policarboxilato o éter policarboxílico.

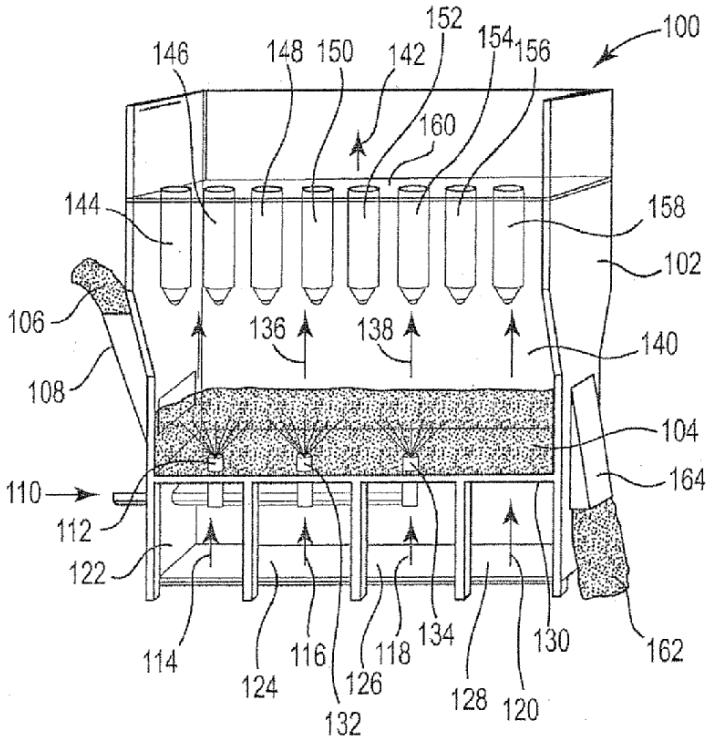
100
102
104
106
108
110
112
114
116
118
120
122
124
126
128
130
132
134
136
138
140
142
144
146
148
150
152
154
156
158
160
162
164

Fig. 1

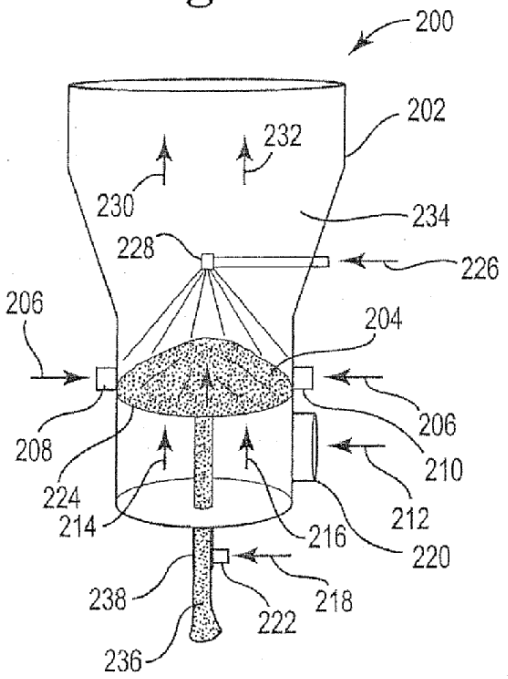
200
202
204
206
208
210
212
214
216
218
220
222
224
226
228
230
232
234
236
238

Fig. 2

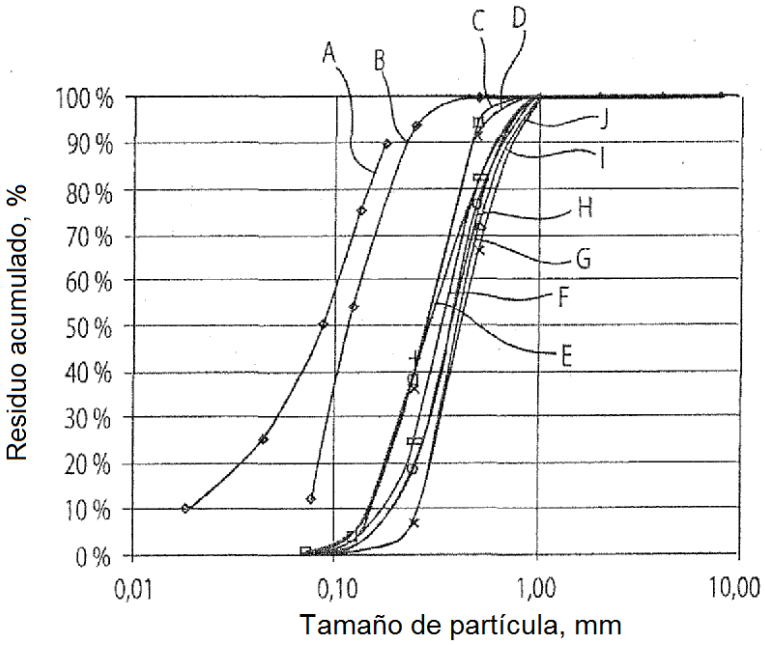
A
B
C
D
J
I
H
G
F
E
100 %
90 %
80 %
70 %
60 %
50 %
40 %
30 %
20 %
10 %
0 %
Residuo acumulado, %
0,01
0,10
1,00
10,00
Tamaño de partícula, mm

Fig. 3

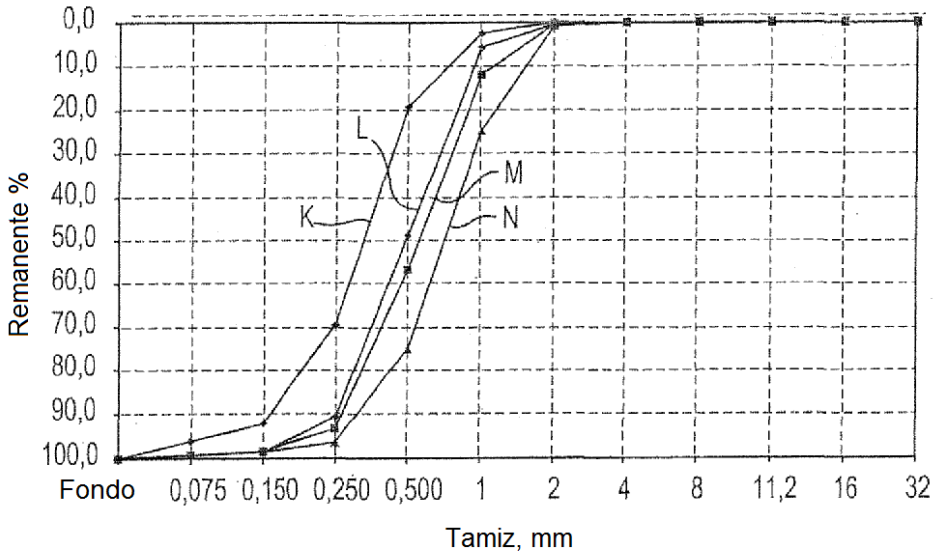
0,0
10,0
20,0
30,0
40,0
50,0
60,0
70,0
80,0
90,0
100,0
Remanente %
L
M
K
N
Fondo
0,075
0,150
0,250
0,500
1
2
4
8
11,2
16
32
Tamiz, mm

Fig. 4

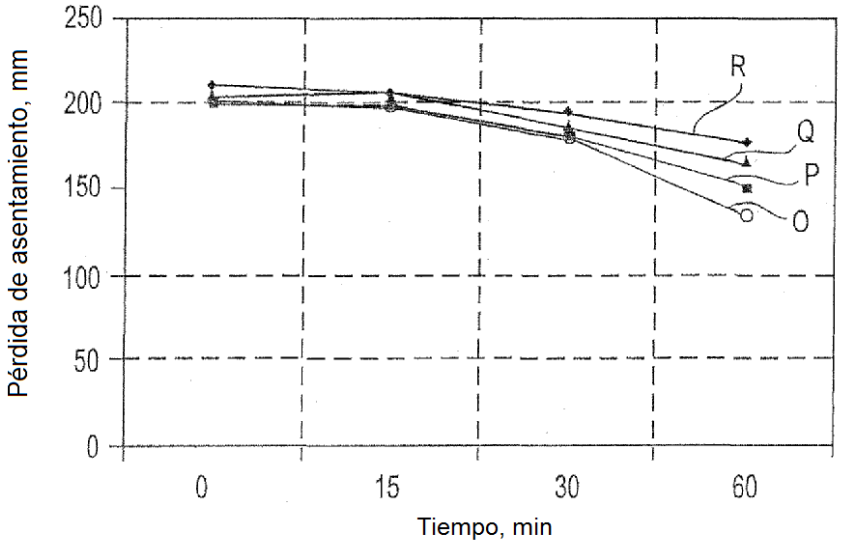
250
200
150
100
50
0
Pérdida de asentamiento, mm
0
15
30
60
Tiempo, min
R
Q
P
O

Fig. 5

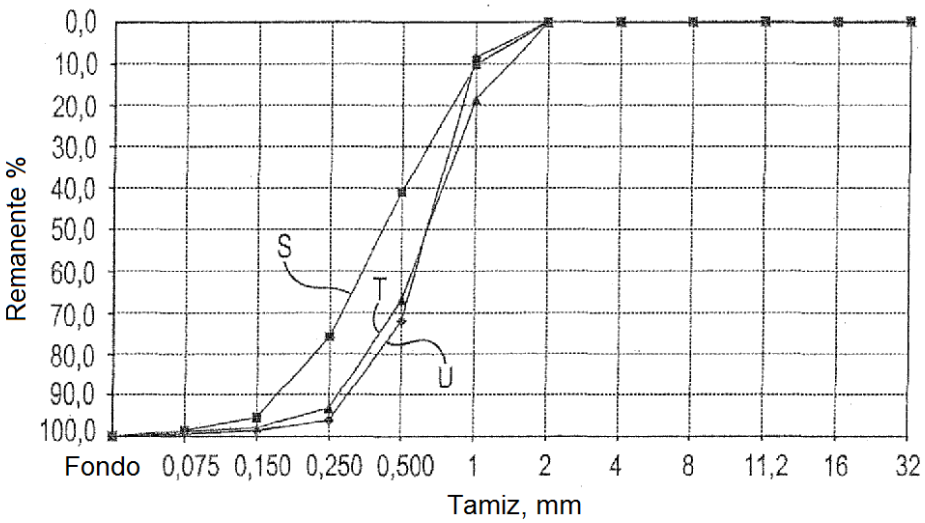
0,0
10,0
20,0
30,0
40,0
50,0
60,0
70,0
80,0
90,0
100,0
Remanente %
Fondo
0,075
0,150
0,250
0,500
1
2
4
8
11,2
16
32
Tamiz, mm
S
T
U

Fig. 6

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 3913847 A, Glatt **[0026]**
- US 6740632 B1, Jacob **[0026]**
- US 3476740 A, Markham **[0026]**
- US 2582459 A, Salathiel **[0028]**
- US 4284433 A, Aignesberger **[0028]**
- US 5215584 A, Buxbaum **[0028]**
- US 5728209 A, Bury **[0028]**
- US 5766323 A, Butler **[0028]**
- US 6238475 B1, Gargulak **[0028]**
- US 6648962 B2, Berke **[0028]**
- US 6840318 B2, Lee **[0028]**
- WO 0136344 A2 **[0028]**