

286390

P.- 24.369

JS - 52.643

20 JUN. 1963



286390

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 25 de Marzo de 1963, con el núm. 286.390

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de J.M. HUBER CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Locust, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ARCILLA"

Este invento se refiere al tratamiento de arcilla y, más particularmente, a un procedimiento mejorado para blanquear arcilla con una nueva combinación de agentes de tratamiento químicos. Es sabido que la blancura de la arcilla puede mejorarse mediante varios agentes de blanqueo. Sin embargo, las cantidades y los costes de los agentes requeridos dependen, en general, de la cantidad de impureza que se quiera eliminar. Según esto, el tratamiento de de arcillas de bajo color ha sido hasta ahora tan caro que resultaba prohibitivo. Esto ha constituido un obstácu

5

10

2863 30



lo para el aprovechamiento económico y el desarrollo de este tipo de arcillas.

En los procedimientos usuales o corrientes para el abrillantamiento de arcillas, los compuestos de hierro inicialmente solubilizados de la arcilla quedan en la porción acuosa de la papilla de arcilla como sales acuosolubles simples. Estas sales tienen tendencia a ser reabsorbidas y permanecer con el producto arcilloso, y producen, al secar, una arcilla de color más inferior.

Tales resultados indeseables se evitan por el procedimiento de este invento.

Así, pues, un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para el blanqueo de arcillas por el que se consigue un gran mejoramiento en el color de la arcilla.

Otro objeto es proporcionar un procedimiento para mejorar arcillas de color inferior que evita la producción de vapores indeseables.

Otro objeto más de este invento es proporcionar un procedimiento para blanquear arcilla de una manera particularmente económica.

Otros objetos adicionales de este invento se comprenderán fácilmente por los expertos en esta técnica, al estudiar la descripción que se da a continuación.

Los objetos anteriormente expuestos y otros de este invento se consiguen tratando una papilla acuosa de la arcilla que se quiere blanquear con un agente reductor y un agente fijador de hierro, que puede describirse de una manera general como un compuesto orgánico polifuncional acuosoluble, uno de cuyos grupos activos comprende un ra-

286390



dical mercaptano (-SH) y otro de cuyos grupos activos comprende un radical capaz de quelar hierro, junto con el grupo mercaptano. Las características de dichos agentes, que forman con el hierro un complejo, que puede separarse fácil y convenientemente de las partículas de arcilla, se describen más adelante detalladamente.

En el procedimiento preferido, la reacción de arcilla con estos agentes se realiza a un grado ligero de acidez. Las arcillas brutas pueden tratarse, por tanto, sin que se produzcan cantidades molestas de vapores, para obtener una arcilla de color muy mejorado. Puede emplearse cualquier agente reductor que sea activo dentro de los límites de pH del líquido en el que se quiere emplear para reducir compuesto férrico a compuestos ferrosos. En la realización preferida, debido a consideraciones de orden económico, se emplean, preferiblemente, en el procedimiento de este invento, sales acuosolubles del ácido hidrosulfuroso. Entre las sales que han dado resultado particularmente satisfactorio para este fin están el hidrosulfito sódico, el hidrosulfito de cinc y el hidrosulfito cálcico. La cantidad de hidrosulfito es pequeña; del orden de menos de 4,5 Kg por cada tonelada de arcilla, incluso cuando se usan arcillas de color bajo. Además, pueden emplearse también compuestos hidrosulfurosos, tales como los que se describen en la patente americana 2.339.594, pag. 1, columna 2, líneas 32-54; p. ej. sales de cinc y de metal alcalino de ácidos hidrosulfurosos y los sulfoxilatos. Se entiende por sulfoxilatos los compuestos formados por la reacción de aldehidos con sales metálicas de ácidos hidrosulfurosos; se emplean hidrosulfito sódico, hidrosulfito de cinc,

286390



hidrosulfito cálcico y las correspondientes sales de formaldehído-sulfoxilato e hidrazina. Estos compuestos pueden añadirse en forma seca o en forma de sus soluciones acuosas sobre la papilla de arcilla que se quiere tratar. Para ilustrar este invento con más claridad, se dan, en los ejemplos que siguen, modos de puesta en práctica del mismo y se indican también los resultados ventajosos obtenidos. Los ejemplos A-1 a C-6 se resumen en la Tabla I.

TABLA I

Ejem- plo Nº	Color bajo	pH papilla cruda alto color (2)	Suprex Otro	Composición de tratamiento y características			Brillo G.E.					
				M <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	Alumbre (3)	A.M.A. Otros reactivos (1)	pH	Color del lí- quido	Alimen tación	Produc to Cam- bio		
A-1	5.7			.5	0.3	0	0	L.G.(4)	70	79	49	
A-2	"			"	"	2	0	0	"	86	16	
A-3	"			"	"	1	0	3.8	"	83	13	
A-4	"			"	0	0	HAc 10%	L.G.(4)	72	80	8	
A-5	"			.5	0	2	0	0	70	81	11	
A-6	"			"	0	4	0	0	"	83.5	13.5	
A-7	5.7			"	0	5	0	0	70	85	15	
B-1			5.0	"	0.3	0	0	4.7	L.G.(4)	77	82	5
B-2			5.0	.5	0	5	0	0		77	83	6
B-3			"	.3	0	2	0	0		77	82	5
B-4			"	1.0	0	0	0	0		77	82	5



2  
00  
00  
00  
00

!  
!  
!

TABLA I (Continuación)

Ejem- plo Nº.	Color bajo	pH papilla cruda alto color (2)	Suprex	Otro	Composición de tratamiento y características				Brillo G.E.			
					M <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	Alumbre (3)	Otros reactivos (1)	pH	Color del lí- quido	Alimen tación	Produc- to	Cam- bio
C-1		6.7			.5	0.3	0	3.8	I.G.(4)	82	85.5	3.5
C-2		6.7			"	0.3	2	3.8	0	82	88	6
C-3		6.7		Froth(6)	.3	0.3	0		I.G.(4)	86	88	2
C-4		"		Froth(6)	"	0.3	1		0	86	90	4
C-5				w.w.(5)	0.5	0.3	0			82	86.5	4.5
C-6				"	0.5	0.3	1.0			82	90.3	+8.3

- (1) = Acido mercaptoacético
- (2) = En papilla de 30% de sólidos
- (3) = % de peso de alimentación sólida
- (4) = Color verde claro
- (5) = Lavado acuoso
- (6) = arcillas de flotación con espuma

200390



TABLA II

Características:	Crudo de bajo color	Crudo de alto color	Suprex	Fraaccionado
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	39	37.9	37
% SiO <sub>2</sub>	44	45	44.9	43
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47	.7	1.5	0.6
% TiO <sub>2</sub>	2.15	1.35	1.50	1.56
pH a/	5.6	6-7	4.5-5.5	4.5-5.0
% de tamaño de partícula de -2 micrones	69-74	62-68	87-92	90-94
% de tamaño de partícula de + de 5 micrones	8-11	12-15	3-5	0-1

& Marca registrada de J.M. Huber Corporation  
 a/ Según se indica en la parte III, pag. 102, del libro "Kaolin Clay and Their Industrial Uses" J.M. Huber Corp., New York, 1955.

0.39% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 1.81% TiO<sub>2</sub>

Ejemplos A-1 a A-7:

280300



28390



Se dividió en 8 porciones iguales arcilla caolínica de Georgia de bajo color , privada de arena, (2.400 gramos), (con brillo G.E. de 70 medido según se indica en las pág. 69-79 de "Kaolin Clays and Their Industrial Uses", J.M. Huber Corporation, New York, 1955) de la composición que se indica en la Tabla II. Se mezcló una porción de 300 gramos con 700 gramos de agua a 60°C. mediante un mezclador de laboratorio, en un recipiente cilíndrico vertical abierto por la parte superior, y se formó una papilla uniforme. El pH de esta papilla de arcilla era 5,7. Luego se añadieron sobre la misma 1,5 gramos de hidrosulfito sódico y 0,9 gramos de alumbre. Se continuó el mezclado durante 30 minutos a 60°C., según se indica en la patente americana 2.339.594. El olor de esta mezcla de reacción era fuerte pero no molesto. La energía de agitación del mezclador de laboratorio fue suficiente para mantener las partículas de arcilla de la mezcla de reacción suspendidas y agitadas, pero insuficiente para afectar al tamaño de partícula de la alimentación de arcilla. Luego se separaron la arcilla y el líquido por filtración en aire, se recuperó la arcilla y se secó a 90°C. hasta un contenido de humedad de 1%, determinándose el brillo G.E. como se ha indicado anteriormente.

El filtrado resultante de la mezcla de reacción filtrada era un líquido inicialmente claro pero que produjo una turbidez definida y un color verde claro como de hidróxido ferroso en unos pocos minutos. Este color viraba gradualmente (en un período de 2 a 4 horas) a pardo rojizo característico de hidróxido férrico. La filtración de este líquido a través de papel de filtro de laboratorio dejó so

286390



bre el mismo un residuo pardo rojizo de óxido férrico hidratado. Los datos referentes a este ejemplo figuran en la Tabla I como "Ejemplo A-1").

5 En el Ejemplo A-2, se preparó una papilla de arcilla partiendo de una segunda porción de 300 gramos de la alimentación de arcilla empleada en el Ejemplo A-1. Esta porción se mezcló y se calentó como en el Ejemplo A-1, a excepción de que se añadieron sobre la misma 7,5 cc de una solución de 800 gramos por litro de ácido mercaptoacético en agua. El brillo G.E. del producto de arcilla recuperado y secado como en el Ejemplo A-1 se determinó, resultando ser 86. La mezcla de reacción durante la porción inicial, así como en la porción final del período de reacción de 30 minutos, no tenía ningún olor fuerte ni inconveniente, aunque al principio se observaba un cierto olor. El filtrado de la mezcla de reacción en este ejemplo era inicialmente claro e incoloro y permaneció así durante un período de 4 días, mucho mayor que el período de 2-4 horas en el que el filtrado de la mezcla de reacción del Ejemplo A-1 se había enturbiado y enrojecido. Los datos de este

10

15

20

Ejemplo se dan como Ejemplo A-2 en la Tabla I.

El Ejemplo A-3 fue paralelo e idéntico a los Ejemplos A-2 y A-1, a excepción de que se emplearon 3,75 cc de la solución de ácido mercaptoacético; el pH de la mezcla de reacción de arcilla, agentes de tratamiento, y agua fue de 3,8. La mezcla de reacción, lo mismo que en el Ejemplo A-2, tenía un olor durante el período de reacción de 30 minutos que era apreciable pero no inconveniente. El filtrado de la mezcla de reacción era claro e incoloro como en el Ejemplo A-2. El brillo G.E. del producto arcilloso fil-

25

30

286390



trado fue 83 (determinado como en los Ejemplos A-1 y A-2).

Se realizó el Ejemplo A-4 de modo paralelo e idéntico al Ejemplo A-3, a excepción de que se emplearon 30 gramos de ácido acético en forma de solución al 50 % (en lugar del ácido mercaptoacético y alumbre) sobre una arcilla de bajo color, de brillo G.E. 72. El brillo G.E. del producto de arcilla filtrado y secado fue 80. Este ensayo muestra que, incluso una cantidad de ácido tal como la que sería antieconómica, no produce, incluso en combinación con una cantidad de sal sulfurosa que da un efecto de abrilantamiento máximo para dicha sal, un efecto mejorador sobre el abrilantamiento de la arcilla tan bueno como el producto por ácido mercaptoacético cuando se emplea en cantidad solamente del 10 % del peso de dicho otro ácido (acético).

El Ejemplo A-5 fue paralelo e idéntico al Ejemplo A-1, a excepción de que se emplearon 6 gramos de ácido mercaptoacético de la solución de 800 gramos por litro arriba mencionada, en lugar del alumbre. El filtrado resultante de la mezcla de reacción era claro y no tenía color. El brillo G.E. del producto arcilloso filtrado y secado fue 81. La mezcla de reacción de arcilla y agentes de tratamiento tenía un olor durante el período de reacción, que era apreciable pero no inconveniente ni fuerte.

El Ejemplo A-6 fue paralelo e idéntico al Ejemplo A-5, a excepción de que se emplearon 12 gramos de ácido mercaptoacético. El filtrado de la mezcla de reacción no tenía color y era claro; la mezcla de reacción tenía un olor, como en el Ejemplo A-5, que era apreciable pero no inconveniente ni fuerte. El brillo G.E. del producto arcil-

286390



lloso filtrado y secado fue 83,5.

El ensayo A-7 fue paralelo e idéntico al Ejemplo A-6, a excepción de que se emplearon 15 gramos de ácido mercaptoacético. El brillo G.E. del producto arcilloso filtrado y secado fue 85,0. El filtrado resultante de la mezcla de reacción era claro y no tenía color. La mezcla de reacción de arcilla y agentes de tratamiento tenía un olor durante el período de reacción que era apreciable pero no inconveniente ni fuerte, aunque la solución de ácido mercaptoacético empleada tenía un olor fuerte pero no inconveniente, como sucedió también en el caso del ensayo A-6.

Ejemplos B-1 a B-4:

En el Ejemplo B-1, se mezclaron 300 gramos de una muestra de 1.200 gramos de arcilla Suprex (el análisis se da en la Tabla II) que tenía un brillo G.E. de 77, con 700 gramos de agua a 60° C., como en el Ejemplo A-1. El pH de la papilla resultante fue 5,0. Se añadieron hidrosulfito sódico y alumbre sobre la papilla y se mezclaron con ésta durante 30 minutos a 60° C., lo mismo que en el Ejemplo A-1. El pH de la papilla resultante fue 4,2. Se añadieron hidrosulfito sódico y alumbre sobre la papilla y se mezclaron con ésta a 60° C., durante 30 minutos lo mismo que en el Ejemplo A-1. El pH de la mezcla de reacción resultante fue 4,7. El brillo G.E. del producto arcilloso (filtrado), recuperado y secado como en el Ejemplo A-1) fue 82. El filtrado de la mezcla de reacción era de color verde claro. La mezcla de reacción no tenía olor apreciable.

286390



El Ejemplo B-2 fue paralelo e idéntico al Ejemplo B-1, empleándose otra porción de 300 gramos de la muestra de 1.200 gramos usada en el Ejemplo B-1, a excepción de que se añadieron 15 gramos de ácido mercaptoacético en forma de una solución acuosa de 800 gramos por litro, que tenía un olor fuerte pero no inconveniente, en lugar del alumbre. La mezcla de reacción tenía un olor apreciable, pero no inconveniente ni fuerte. El filtrado resultante de la mezcla de reacción no tenía color. El brillo G.E. del producto arcilloso (filtrado, secado y recuperado como en el Ejemplo B-1) fue 83.

El Ejemplo B-3 fue paralelo e idéntico al Ejemplo B-2, con otra muestra de 300 gramos como en el Ejemplo B-2, a excepción de que se emplearon solamente 0,9 gramos de hidrosulfito de cinc y 6 gramos de ácido mercaptoacético. El filtrado resultante de la mezcla de reacción no tenía color y la mezcla de reacción de arcilla y agentes de tratamiento tenía un olor apreciable, pero no inconveniente ni fuerte. El brillo G.E. del producto arcilloso filtrado y secado fue 82.

El Ejemplo B-4 fue paralelo e idéntico al Ejemplo B-1, con otra muestra de 300 gramos, como en el Ejemplo B-2, a excepción de que no se empleó alumbre. El brillo G.E. del producto arcilloso fue 82.

#### Ejemplos C-1 a C-4:

En el Ejemplo C-1, se mezclaron 300 gramos de una muestra de 900 gramos de arcilla caolínica de Georgia, de flotación con aire, de alto color, (análisis en la Tabla II) que tenía un brillo G.E. de 82, con 700 gramos de agua

286390



a 60° C., lo mismo que en el Ejemplo A-1. El pH de la papilla resultante fue 6,7. Se añadió 1,5 gramos de hidrosulfito sódico y 0,9 gramos de alumbre sobre la papilla y se mezclaron con ésta durante 30 minutos a 60° C. para formar una mezcla de reacción de la misma manera que en el Ejemplo A-1. El brillo G.E. del producto arcilloso, que se filtró, se recuperó y se secó lo mismo que en el Ejemplo A-1, fue 85,5.

En el Ejemplo C-2, se empleó una segunda porción de 300 gramos de la muestra de 900 gramos de arcilla de alto color empleada en el Ejemplo C-1, que se trató de modo paralelo e idéntico al ensayo C-1, a excepción de que se añadieron 6 gramos de ácido mercaptoacético en forma de una solución acuosa de 800 gramos por litro, y se empleó hidrosulfito de cinc en lugar de hidrosulfito sódico. El filtrado resultante de la mezcla de reacción era claro y no tenía color. La mezcla de reacción tenía un olor apreciable, pero no inconveniente ni fuerte. El brillo G.E. de la arcilla producida fue 88.

En el Ejemplo C-3, se mezclaron 300 gramos de una muestra de 600 gramos de arcilla de alto color producida por flotación de espuma y que tenía un brillo G.E. de 86, con 700 gramos de agua a 60° C., lo mismo que en el ensayo A-1. Se añadieron 0,9 gramos de hidrosulfito de cinc y 0,9 gramos de alumbre sobre la papilla y se mezclaron con ésta durante 30 minutos a 60° C. para formar una mezcla de reacción de la misma manera que en el Ejemplo A-1. El filtrado resultante de la mezcla de reacción tenía un color verde claro. El brillo G.E. del producto era 88,0.

En el Ejemplo C-4, se trató la porción de 300 gra-

286390



mos restante de la muestra de 900 gramos de arcilla de al  
to color empleada en el Ejemplo C-1, de modo paralelo e  
idéntico al Ejemplo C-3, a excepción de que se añadieron  
6 gramos de ácido mercaptoacético en forma de una solu-  
5 ción acuosa de 800 gramos por litro, y se empleo hidrosul-  
fito de cinc. El filtrado resultante de la mezcla de reac-  
ción era claro y no tenía color. La mezcla de reacción te-  
nía un olor apreciable, pero no inconveniente ni fuerte.  
El brillo G.E. del producto arcilloso obtenido fue 90,0.

10 En el Ejemplo C-5, se mezclaron 300 gramos de una  
muestra de 600 gramos de arcilla de alto color producida  
por fraccionamiento acuoso (los análisis pueden verse en  
la Tabla II) y que tenía un brillo G.E. de 82, con 700  
gramos de agua a 60°C., lo mismo que en el ensayo A-1. Se  
15 añadieron 1,5 gramos de hidrosulfito de cinc y 0,9 gramos  
de alumbre sobre la papilla y se mezclaron con ésta duran-  
te 30 minutos a 60°C. para dar una mezcla de reacción de  
la misma manera que en el Ejemplo A-1. El filtrado de la  
mezcla de reacción tenía un color verde muy claro. El bri-  
20 llo G.E. del producto fue 86,5.

En el Ejemplo C-6, se trató la otra porción de  
300 gramos de la muestra de 600 gramos de arcilla francio-  
nada con agua, de alto color, usada en el Ejemplo C-5, de  
modo paralelo e idéntico al Ejemplo C-5, a excepción de  
25 que se emplearon 3,0 gramos de ácido mercaptoacético, aña-  
didos en forma de una solución acuosa de 800 gramos por  
litro, además del alumbre.

El filtrado resultante de la mezcla de reacción  
era claro y no tenía color. La mezcla de reacción tenía  
30 un olor apreciable, pero no inconveniente ni fuerte. El

286390



brillo G.E. de la arcilla producida fue 90,3.

5 En otro ejemplo adicional, C-7, de este invento, se preparó una papilla de arcilla a base de una porción de 300 gramos de la misma carga de arcilla (brillo G.E. de 70) empleada en el Ejemplo A-1. Esta porción se mezcló y se calentó como en el Ejemplo A-1 con 1,5 gramos de hidro sulfito de cinc y 0,9 gramos de alumbre, a excepción de que se añadieron también a la misma 3,75 c.c. de una solu

10 El brillo G.E. del producto arcilloso recuperado y secado como en el Ejemplo A-1 resultó ser de 85,5. La mezcla de reacción durante la parte inicial, así como durante la parte final del período de reacción de 30 minutos no tenía olor inconveniente ni fuerte, aunque al principio se obser

15 vaba olor. El filtrado resultante de la mezcla de reacción en este ejemplo era inicialmente claro e incoloro, y permaneció así durante un período de más de 24 horas.

20 Se realizó otro ejemplo paralelo e idéntico al Ejemplo C-7, a excepción de que se emplearon 7,5 c.c. de una solución acuosa de mercaptoetanol; el pH de la mezcla de reacción de arcilla, agentes de tratamiento y agua fue 3,8. La mezcla de reacción, lo mismo que en el Ejemplo A-2, tenía un olor durante los 30 minutos de reacción, que era apreciable pero no inconveniente. El filtrado re-

25 sultante de la mezcla de reacción era claro e incoloro co mo en el Ejemplo A-2. El brillo G.E. del producto arcillo so filtrado fue 85,5.

30 En otro procedimiento que todavía puede mencionarse para mejorar el color de las arcillas, se repitió el procedimiento del Ejemplo C-7 sobre el mismo producto bru

286390



to de bajo color (brillo G.E. de 70) empleando 15 gramos de ácido hidroxiaacético (en una solución acuosa al 70 %) en lugar de los 3 gramos de solución acuosa de ácido mercaptoacético empleada allí. El producto arcilloso resultante tenía un brillo de G.E. de 84,5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo C-6 empleando la misma arcilla lavada con agua (brillo G.E. de 82,0) y 15 gramos de ácido hidroxiaacético en lugar de los 3 gramos de ácido mercaptoacético empleados en dicho ejemplo. El brillo G.E. del producto fue 90,0.

Después de las operaciones de blanqueo, realizadas tal como se ha descrito arriba, la arcilla puede separarse de la papilla de cualquier manera conveniente, y secarse. La arcilla puede coagularse para mejorar sus características de filtración.

Así, pues, se ve que el procedimiento de este invento mejora el color de los crudos arcillosos de alto color, así como el de los crudos arcillosos de color bajo e intermedio. Igualmente, se obtienen dichos resultados sin ocasionar cantidades inconvenientes de humos, incluso aunque se opere entre 60-80° C., a pesar de las características generales de mal olor inherentes a los reactivos de tipo mercaptano.

Aunque el invento no se limita por ello, una teoría de este invento, que está incluida dentro del alcance del mismo, es que, en las operaciones corrientes de blanqueo de arcilla, el agente reductor- como los sulfoxilatos, según se ha definido arriba- reduce los compuestos férricos coloreados insolubles en agua, arrastrados por la arcilla, y forma compuestos ferrosos acuosolubles. El hie

2863 90



5  
10  
15  
20  
25  
30

rrro solubilizado de esta manera se reoxida luego parcial-  
mente por aire mientras está en solución acuosa (cuya so-  
lución está en contacto con las partículas arcillosas de  
la mezcla de reacción) o en contacto con la solución en  
contacto con aire, formando así compuestos de hierro colo-  
reados insolubles en agua, que son reabsorbidos sobre la  
arcilla, y, por tanto, no pueden eliminarse después por  
lavado. Sin embargo, de acuerdo con este invento, a pesar  
de la presencia de aire y de la agitación de dicha solu-  
ción con aire, los compuestos de hierro solubilizados ob-  
tenidos según se ha descrito arriba a partir de la arcilla,  
se ponen en contacto con un agente que forma una combina-  
ción suficientemente estable con la misma para impedir la  
reoxidación de dicho hierro reducido y de este modo estabi-  
liza la captación de dicho hierro, que hasta ahora se efec-  
tuaba partiendo de la arcilla por el agente reductor.

Una combinación suficientemente estable para impe-  
dir dicha reoxidación en solución acuosa expuesta al aire  
se efectúa por la reacción de dicho hierro solubilizado  
con un agente dispersable en agua que contiene un radical  
mercapto y un radical elegido del grupo constituido por  
radicales hidroxilo y radicales carboxilo. Preferiblemen-  
te, dicho agente es un ácido acuosoluble - que se denomi-  
nará en las líneas que siguen dibásico - que contiene un  
grupo carboxilo y un grupo o radical mercaptán-preferible-  
mente con el grupo o radical-SH en posición alfa con rela-  
ción al grupo o radical carboxilo, tal como, por ejemplo,  
en el ácido mercaptoacético; dicho ácido mercapto-carboxi-  
forma en solución acuosa un compuesto o complejo acuosolu-  
ble, preferiblemente, o por lo menos un compuesto o com-

286396



plejo dispersable en agua de un grado de disociación sufi-  
cientemente pequeño para prevenir la reacción del hierro  
y el oxígeno procedente del aire en una mezcla de reacción  
tal como la de los ejemplos anteriores, y de este modo  
5 - previene la oxidación y la readsorción de dicho hierro so-  
bre la arcilla de donde ha sido previamente separado. El  
hierro así retenido se separa fácilmente de la arcilla,  
por ejemplo por filtración. Esta mezcla de dicho ácido mer-  
captano dibásico y sulfoxilato reductor es eficaz en las  
10 condiciones de pH relativamente ácido en las que el sulfo-  
xilato es de máxima eficacia para reducir compuestos de  
hierro asociados incluso con arcillas de reacción relati-  
vamente ácida, sin producir olor inconveniente ni fuerte.

Entre otros ácidos y compuestos que forman también  
15 análogamente combinaciones acuosolubles con hierro ferro-  
so, de grado de disociación suficientemente bajo para pre-  
venir la reoxidación de compuestos de hierro ferroso a  
compuestos de hierro férrico en presencia de aire, agua,  
y arcilla como en las mezclas de reacción de los ejemplos  
20 anteriores, están el ácido tiomálico y el mercaptoetanol.  
Esto se debe a que se incluye dentro del alcance de este  
invento, el que pueden emplearse, en lugar del ácido mer-  
captoacético, en los procedimientos descritos en los ejem-  
plos anteriores, los ácidos y las sales que producen com-  
25 puestos de hierro acuosolubles y dispersables en agua se-  
parables de la arcilla, y que tienen una constante de di-  
sociación igual o menor que la de los compuestos formados  
por los aniones del ácido tiomálico o mercaptoacético, o  
el mercaptoetanol, con hierro ferroso, como en el comple-  
30 jo formado entre los mismos en los ejemplos anteriores.

286390



Este invento proporciona también una recuperación del reactivo mercapto-carboxílico y la producción de sulfoxi-compuestos a un precio muy económico, útiles en el tratamiento de la arcilla como se ha indicado arriba, pudiendo tratarse arcillas brutas de color bajo, alto e intermedio económicamente para mejorar su color. En la Figura 1, que forma parte de esta Memoria descriptiva, se representa esquemáticamente el procedimiento general de este invento, incluyendo este procedimiento de recuperación.

5  
10 Como se ve en la Figura 1, la separación del líquido de la papilla arcillosa y la arcilla durante la recuperación de la arcilla da un líquido que puede tratarse (por ejemplo por  $H_2S$  o  $Na_2S$  o amoníaco) para precipitar selectivamente el hierro en una forma insoluble en agua, como sulfuro de hierro ( $Fe_M S_N$ ) o hidróxido de hierro, y regenerar así el agente complejante de hierro acuosoluble como ácido mercapto-carboxi (que se representa generalmente por  $HSR'COOH$ ). Además, después de eliminar el precipitado de sulfuro de hierro insoluble resultante de dicho líquido,  
15 por ejemplo por filtración y/o centrifugación), la oxidación controlada del líquido resultante como se representa esquemáticamente en la Figura 1, convierte cualquier exceso indeseado de  $Na_2S$  o  $H_2S$  necesario para eliminar el hierro, en un sulfoxi-compuesto reductor, tal como los sulfoxi-  
20 latos (que se representan generalmente por  $M_x S_y O_z$ ) y dentro de los límites de pH deseados. Dichos sulfoxi-compuestos, en combinación con el ácido mercaptocarboxi recuperado, por ejemplo ácido mercaptoacético, pueden emplearse  
25 nuevamente para abrillantar una nueva porción de arcilla  
30 de la manera descrita en los ejemplos anteriores, tal como

2863 90



A-2, B-2 y C-2.

Los productos arcillosos del procedimiento de este invento a partir de los cuales se ha separado el hierro, tal como los descritos en los ejemplos anteriores, pueden incorporarse por completo en mezclas corrientes de composición de caucho. Por ejemplo, 104 partes en peso de la arcilla tratada del Ejemplo B-2 con 100 partes de caucho GRS, 5 partes de óxido de cinc, 3 partes de azufre, 2 partes de acelerador (como N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida) y 8,5 partes de ablandador, como polímeros de indeno y cumarona, producen, por una vulcanización de 60 minutos, compuestos de caucho mecánicamente útiles con características de resistencia de, aproximadamente 119,5 kg./cm<sup>2</sup> de resistencia a la atracción 700 % de elongación y una resistencia en el ensayo de desgarre Goordrich de 54,4 kg. por cada 2,54 cm. de espesor.

El invento anterior no se considera limitado a las realizaciones específicas y a la teoría descritas, ya que pueden introducirse evidentemente muchas variaciones y modificaciones del procedimiento por los expertos en esta técnica, cuyas modificaciones y variaciones se consideran incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones que figuran a continuación.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Marzo de 1.962, bajo el número 182.519, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

2863 90



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para el tratamiento de arcilla para mejorar su color, que comprende el tratamiento de la misma por medio de un compuesto reductor y un compuesto orgánico polifuncional soluble en agua que forma un quelato con hierro, siendo el complejo hierro-compuesto orgánico separable de la arcilla tratada y teniendo un grado de disociación suficientemente bajo para impedir la oxidación del ion ferroso.

2.- Un procedimiento según el punto 1 en el cual el compuesto orgánico contiene al menos un grupo mercapto y otro grupo activo capaz junto con el grupo mercapto, de formar quelatos con el hierro.

3.- Un procedimiento según el punto 2 en el cual el compuesto orgánico contiene, como el otro grupo funcional, un radical hidroxilo o carboxilo.

4.- Un procedimiento según los puntos 2 ó 3 en el cual el compuesto orgánico contiene, como grupos funcionales un grupo mercapto en posición alfa con respecto a un grupo carboxilo.

5.- Un procedimiento según el punto 4 en el cual el compuesto orgánico es ácido mercaptoacético.

6.- Un procedimiento según el punto 4 en el cual el compuesto orgánico es ácido tiorámico.

7.- Un procedimiento según los puntos 2 ó 3 en el

286390



cual el compuesto orgánico es mercaptoetanol.

8.- Un procedimiento según el punto 1 en el cual el compuesto orgánico es ácido hidroxiacético.

9.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8 en el cual el tratamiento se efectúa a pH ácido.

10.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9 que comprende tratar una primera parte de arcilla que contiene hierro por las operaciones de añadir a una suspensión acuosa de la arcilla un ácido mercapto carboxi y un compuesto reductor, separar dicha arcilla y precipitar hierro de la fase acuosa resultante, regenerando de este modo el compuesto orgánico.

15.- Un procedimiento según el punto 10, que incluye la operación adicional de convertir el exceso de agente usado en la precipitación del hierro en un sulfoxi compuesto reductor, después de separar el hierro precipitado, para formar una solución acuosa de dicho compuesto reductor y ácido mercapto-carboxi regenerado para su empleo en el tratamiento de otra parte de la arcilla.

20.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el agente reductor es un sulfoxilato.

25.- Un procedimiento para el tratamiento de arcilla.

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

286390



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

Madrid,

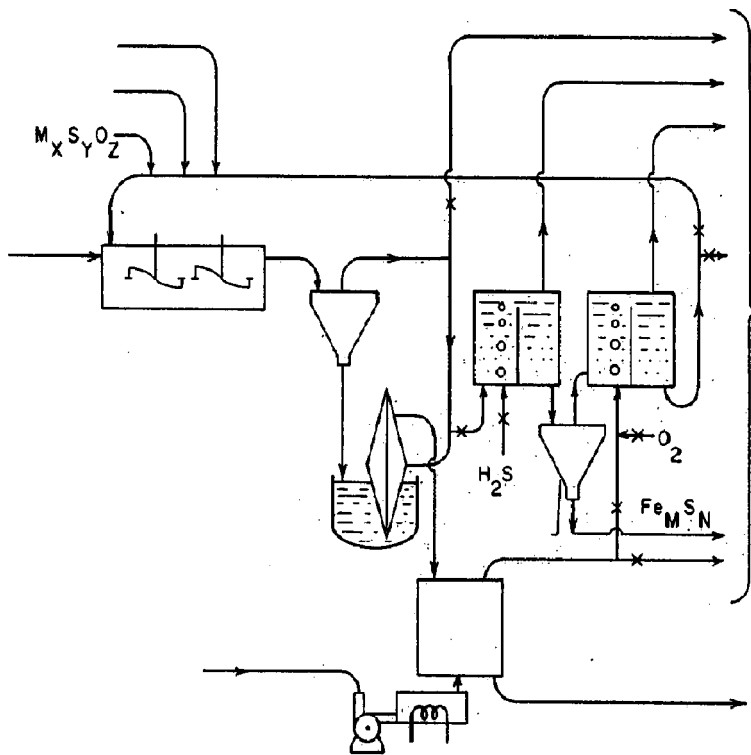
28 JUN. 1963

*[Handwritten signature]*  
Ministro de Estado  
Presidencia



285390

FIG. 1



Patented  
JUN 20 1960