

327.902

P.- 32.290



S 4572
227/6/Km

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 14 de Junio de 1966, número 327.902

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de JIŘÍ BABŮREK, ING. DALIBOR SVOBADA, STANISLAV
DRAHNÝ y VÁCLAV RADIMSKÝ, de nacionalidad checoslovaca, -
residentes en Engelsova 19, Karlovy Vary; Sedlec, Karlovy -
Vary; Spojovací 306, Praga y Pražská 21, Kyje u Prahy, res-
pectivamente, todos en Checoslovaquia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE CAOLINES Y ARCILLAS"

El presente invento concierne a un procedimiento
para la regulación de las propiedades tecnológicas de mate
rias primas cerámicas plásticas para su ulterior tratamien
to, especialmente de las propiedades reológicas (Viscosidad
5 en suspensión), incluida la resistencia después del secado,
a saber de caolines, arcillas y sus mezclas.

Hasta ahora la preparación o tratamiento de las -
materias primas cerámicas plásticas se verificaba por sepa
ración de las impurezas, clásticas (quebradizas) y no arci
10 llosas por vía seca o húmeda. Con excepción de la disminu



ción del contenido en impurezas coloreadoras, tales como Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , CuO , por vía química no se ejecuta -
usualmente ninguna otra preparación de estas materias -
primas. La desventaja de este procedimiento de prepara-
5 ción precedente consiste en que la industria de elabora-
ción está relegada a propiedades naturales favorables de
las materias primas, las cuales desgraciadamente son fre-
cuentemente muy variables. Este defecto se suele orillar
por extracción selectiva de las materias primas y por -
10 mezcla de materias primas a partir de diversos yacimien-
tos.

Los minerales arcillosos, que constituyen el -
componente principal mineralógico de las materias primas
cerámicas plásticas (caolinita, illita, montmorillonita y
15 minerales de clorito) se forman a partir de pequeñas y -
finas partículas de magnitud aproximada de una micra. En
las materias primas cerámicas no tratadas estas partícu-
las sin embargo están aglomeradas, es decir apelonadas.
Por ello su propia morfología y tamaño de partícula no -
20 puede influir sobre las propiedades reológicas (viscosi-
dad). Estas desventajas no pueden ser evitadas ni con una
adición de agentes químicos de desfloculación (agentes -
fluidificadores o plastificadores) a la suspensión de -
caolín ya que los agentes actúan solamente sobre la super-
25 ficie de los aglomerados de los minerales de arcilla, ni
con molienda mecánica, la cual puede perjudicar o afectar
desfavorablemente al retículo cristalino de las partículas
elementales.

La masa cerámica bruta fue tratada hasta ahora
30 frecuentemente con una adición de agentes químicos de flui



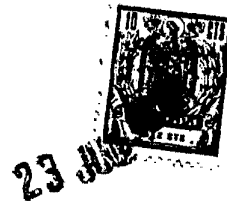
23.11

dificación o plastificación a la suspensión de caolín, agentes que debían mejorar las propiedades reológicas. Con este fin se utilizaba sosa, vidrio soluble o sales de sodio de ácidos orgánicos, por ejemplo del ácido tartárico y otros. De esta manera se pueden aprovechar caolín y arcillas con mala capacidad de fluir y con baja resistencia después del secado, directamente para producir objetos cerámicos.

Los defectos indicados fueron orillados según el invento utilizando por un lado la acción unificada de un tratamiento mecánico fino, a saber el amasado o masbien la molienda del caolín o arcilla lavada después de su deshidratación parcial hasta un contenido en agua de aproximadamente 15 a 40% en forma de una masa de trabajo pastosa o consistente y por otro lado del agente químico de desfloculación, con lo cual se obtienen masas cerámicas plásticas con alta resistencia y con propiedades reológicas mejoradas.

Con el tratamiento mecánico bajo estas condiciones se logra la desintegración de los aglomerados cristalinos de los minerales de arcilla en partículas cristalinas individuales, sin que los cristalitos propiamente dichos y su retículo cristalino resulten dañados. De esta manera se llega al aumento de la superficie de los minerales de arcilla, lo que influye de nuevo sobre sus propiedades electroquímicas y comportamiento reológico en el tratamiento subsiguiente de la masa cerámica.

Como agentes químicos de desfloculación se utilizan llegado el caso sales de metales alcalinos, sobre todo sales de sodio, por ejemplo sosa, en una cantidad de



0,1 a 3,0%, calculado sobre el peso de caolín seco, o sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos, especialmente del ácido húmico, en una cantidad de 0,01 a 3,0% o mezclas de sales de metales alcalinos orgánicas e inorgánicas, que son añadidas sucesivamente a la pasta de caolín. En el tratamiento mecánico de la mezcla cerámica se puede aprovechar de esta manera la capacidad natural de exfoliación de los aglomerados cristalinos de los minerales de arcilla, sin que con ello se llegase a la perturbación de las partículas cristalinas.

El presente invento se tuvo lugar al ensayar algunas especies de caolín de un nuevo yacimiento, en que no se pudo fluidificar bien el caolín de la manera usual e incluso después de la adición de agentes químicos presentaba propiedades reológicas malas. Los mejores resultados al fluidificar la masa de caolín se obtuvieron con adición de tartrato de sodio y potasio o de una mezcla de tartrato y humato de sodio. La acción de los humatos en sí sobre la fluidificación del caolín es tanto mayor cuanto pero se puede fluidificar el caolín utilizando solamente sosa. Es interesante la comprobación de que un caolín muy bueno después de la separación de los materiales de humus de él no pudo ser fluidificado de ninguna manera con una adición de sosa.

Se averiguó que ya una pequeña cantidad de 1-2% de ilita y montmorillonita en el caolín aumenta marcadamente la viscosidad de la suspensión de caolín y empeora las propiedades reológicas. La viscosidad de la suspensión aumenta también con el tamaño decreciente de las partículas de caolín y con la cantidad creciente de las partículas no-isométricas de los minerales de arcilla.

23 JUN 1954

La illita y la montmorillonita que están contenidas en el caolín ensayado unen los iones polivalentes añadidos con una baja carga electrostática, especialmente los iones Ca^{++} . En este caso la illita está presente en forma de escamas oblongas, el caolín propiamente dicho es de grano muy fino y no contiene apenas ningún material orgánico. Para la mejora de las propiedades reológicas de la suspensión de caolín se debe aumentar la carga electrostática de las partículas de arcilla por intercambio de los iones polivalentes adsorbidos con iones sodio o potasio. Igualmente se deben fijar los iones polivalentes liberados bien sea en forma de compuestos inorgánicos insolubles o por sorción química sobre complejos orgánicos. Sin embargo no se puede lograr esto mientras los cristallitos de los minerales de arcilla se encuentran en estado aglomerado. Se intentó, separar entre sí los aglomerados cristalinos de los diversos minerales de arcilla (exfoliar) y, por intensa agitación de la suspensión de caolín, dispersar a fondo los aglomerados de montmorillonita, pero no se logró el resultado deseado. La separación de los aglomerados cristalinos se logró solo con utilización del método de un intenso amasado de la masa de trabajo de caolín relativamente pastosa con adición simultánea de una combinación apropiada de los compuestos químicos (agentes de desfloculación) que actúan como activadores de la superficie de las partículas de los minerales de arcilla y precisamente también sobre los puntos nuevamente descubiertos.

La resistencia del caolín ensayado después de secar es aumentada hasta el triple por medio del procedi-



miento según el invento, y también las propiedades reológicas son mejoradas marcadamente. El caolín preparado de esta manera fue tratado para obtener artículos de porcelana con muy buen éxito.

5 Después de llevar a cabo los ensayos con algunas otras especies de caolín se comprobó que su resistencia a la tracción por flexión después de secar utilizando el procedimiento de tratamiento según el invento y con dosificación apropiada de los agentes de activación, se eleva igualmente del doble al triple la resistencia primitiva del caolín no tratado.

15 Sin tener en cuenta el aumento de la parte de grano fino en el caolín activado se llega a una disminución simultánea del límite de fluidez de las masas de trabajo plásticas. Los caolines tratados muestran en promedio también una disminución de la cantidad de agua de mezcla y del valor de la contracción en seco, aproximadamente en un 20%. A causa de la activación de las partículas de caolín se llega también a una determinada alineación de las partículas oblongas individuales en la masa de trabajo cerámica, las cuales están dispuestas entonces mutuamente igual que en un muro de ladrillos.

25 La activación del caolín tiene también como consecuencia una variación de la proporción de las diversas clases de tamaños de grano del material de arcilla fino; el contenido en partículas que son menores de una micra aumenta en aproximadamente 20%. Los aglomerados cristalinos del caolín original son exfoliados (disgregados) después de la preparación en cristalitas muy finas claramente delimitados de caolinita e illita, junto con las partí-

30

23 JUL



culas difusas de grano fino de montmorillonita, lo cual se comprobó con el microscopio electrónico.

Una muestra de un caolín no fluidificable mostró después de la activación a escala industrial una resistencia a la tracción por flexión después de secar de 103 kg/cm² y una viscosidad de la suspensión de caolín de 57 segundos. En el transcurso del secado de los artículos producidos no se observó ninguna rotura ni ninguna deformación de los artículos. La separación del agua del caolín activado en el filtro prensa y el secado de los artículos discurren más rápidos que en la utilización de caolín no activado. Artículos cerámicos elaborados por torneado que fueron preparados con una adición de caolín activado, mostraron después de secar una elevación de la resistencia de un 80% en promedio.

A partir del caolín tratado según el invento se prepararon además masas de colada en un agitador; para la fluidificación se añadió 0,13% de una mezcla de vidrio soluble y sosa (calculado sobre el caolín) con un contenido de 31,4% de agua en la masa. La colada en moldes de yeso, la velocidad de formación de fragmentos y el secado de los artículos se verificaron de manera totalmente normal. En el transcurso del ensayo no se observó ningún defecto, la manipulación con los artículos brutos fue facilitada por su mayor resistencia. La alta resistencia del caolín tratado seco hizo que el porcentaje de piezas desechadas en una serie de control de 1.000 piezas disminuyese desde 8% hasta casi 0. La calcinación en bruto y la calcinación final de los artículos se llevaron a cabo en hornos de fabricación usuales para porcelana. Los artículos de ensayo a base de



caolín tratado tenían, en contraposición con los artículos a base de caolín no activado, una mayor transparencia con prácticamente la misma blancura.

5 En otros artículos a base de caolín activado se encontró el valor resultante de la blancura aproximadamente un 5% más alto que en los artículos usuales. La porcelana fabricada era de nuevo altamente transparente con una débil tendencia al azul.

10 Finalmente el caolín tratado según el invento fué utilizado con éxito como un material de carga para papeles gráficos delgados y de gran calidad con un peso de 30 g/m². En este caso se encontró una mayor retención del papel manteniéndose los restantes parámetros de calidad. La gran blancura del caolín tratado utilizado hizo posible
15 disminuir considerablemente la adición del caro agente de aclarado óptico.

Ejemplos de realización,

20 1.- El caolín utilizado originalmente para el ensayo no se pudo fluidificar de manera usual y su resistencia a la resistencia a la tracción por flexión después de secar era de 24 kg/cm². A esta masa de caolín con un contenido en agua de 26% se añadió 0,1% de sosa y 0,1% de humato de sodio. La mezcla en forma de una masa de trabajo pastosa
25 fué amasada durante 15 minutos en el mezclador Eirich. Después del tratamiento la masa cerámica fue fluidificada en la proporción de fase sólida a fase líquida de 1:1 la velocidad de descarga (viscosidad) según las normas era de 38
30 segundos y la resistencia a la tracción por flexión después



de secar aumentó a 52 kg/cm^2 .

Al producir artículos de porcelana a partir del caolín así tratado se disminuyeron esencialmente las pérdidas de producción y se influyó favorablemente sobre la calidad de los artículos. De esta manera se pueden preparar masas cerámicas de propiedades deseadas con caolínes y arcillas cerámicas, que hasta ahora no se podían utilizar para la producción cerámica.

2.- Una arcilla de pizarra refractaria y compacta de una formación de creta que se podía mezclar solo difícilmente con agua para obtener una masa de trabajo cerámica, fue activada sobre una calandra con rodillos de granito, añadiéndose sucesivamente $0,2\%$ de bicarbonato de sodio, $0,1\%$ de hidróxido de sodio y finalmente $0,2\%$ de humato de sodio, calculados sobre el peso del caolín seco. La molienda de la masa tuvo lugar en forma de una masa de trabajo pastosa, cuyo contenido en agua estaba por debajo del límite de la adición de agua de mezclado. Con el tratamiento se obtuvo una arcilla de baja aglomeración altamente plástica. La resistencia a la tracción por flexión después de secar aumento desde el valor original de $5,3 \text{ kg/cm}^2$ en la arcilla de pizarra no tratada hasta $30,2 \text{ kg/cm}^2$ en la arcilla de pizarra activada. El ladrillo moldeado a partir de la masa tratada calcinado a 1.280°C mostró una capacidad de absorción de agua de 2% . Por el tratamiento de la masa de trabajo en estado plástico según el invento subieron los valores de la adición de agua de mezclado, de la contracción de secado y de la contracción total después de la calcinación, pero la magnitud de la resistencia al fuego no varió.



3.- Dos muestras de caolín fueron tratadas en un ensayo según el procedimiento de acuerdo con el invento con una adición de 0,2% de sosa y 0,2% de humato de sodio, y por calandrado; entonces se ensayaron y midieron su resistencia y la viscosidad de la suspensión según las normas, en segundos. Los resultados de ensayo están reunidos en la siguiente tabla.

Masa	Resistencia a la tracción por flexión de la masa colada después del secado, en kg/cm ²		Viscosidad de la suspensión de caolín en segundos	
	original	activada	original	activada
Caolín I	5,6	16,6	15,1	10,0
Caolín II	7,6	30,0	20,0	12,0

Se desprende de la tabla que la resistencia del caolín activado después del secado aumentó considerablemente, de 3 a 4 veces, y que la viscosidad de la suspensión de caolín disminuyó esencialmente. La capacidad de elaboración de la masa de caolín mejoró también de forma significativa.

4.- Otra especie de caolín con una resistencia original a la tracción por flexión después del secado de 9,0 kg/cm² fue tratada con la adición de 0,15% de hidróxido de sodio y 0,1% de ácido húmico, (calculado sobre el caolín) y después de un múltiple paso de la masa pastosa a través de una prensa horizontal de ladrillos. La resistencia del caolín después de secar se elevó a 20,5 kg/m², sus propiedades

23 JUL



reológicas mejoraron igualmente y su viscosidad disminuyó en un 33%.

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 caolines y arcillas con adición de agentes de desfloculación, para su ulterior elaboración para la fabricación de objetos cerámicos y para carga de papel, caracterizado porque se amasan, moliéndolas, masas de caolín con un contenido de agua de 15 a 40% en forma de una masa de trabajo pastosa añadiendo sucesivamente de 0,1 a 3,0% de sales de metales alcalinos, especialmente carbonatos, calculados sobre el peso de caolín seco, y/o de 0,01 a 3,0% de sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos, especialmente humatos.

2.- Un procedimiento para el tratamiento de caolines y arcillas.

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

23



La presente Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 23 JUL 1960

P.A.

[Handwritten signature]
Ministro de Hacienda
Por Poder.