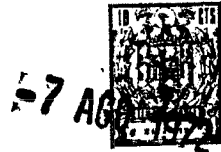


377374



SECCION INVENCA	P.- 44.164
CLASIFICACION INTL	P 19 12 354.7
CLASE <i>01</i>	
SUBCLASE <i>0</i>	

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de REIMBOLD & STRICK, entidad alemana, establecida en Künftstrasse 4, Köln-Kalk, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BETA-WOLLASTONITA SINTETICA, CRISTALINA, PURA".

(Clase Internacional CO1b)

377374

-7



La wollastonita (CaSiO_3) es un mineral de contacto o catalizador, que resulta la mayor parte de las veces por resorción de espato calizo.

Existen dos modificaciones:

- 5 <1.160°C : beta-wollastonita (triclínica)
- >1.160°C : alfa-wollastonita (pseudo-hexagonal)

Yacimientos dignos de explotación se encuentran en los Estados Unidos de América y en Finlandia. En estos yacimientos naturales, la wollastonita está en general más o menos intensamente impurificada, pero hoy día se presenta en el comercio también con solo un pequeño contenido de impurezas de aproximadamente 5%. En mezcla con otras sustancias la wollastonita se encuentra en ladrillos de sílice, escorias de alto horno, escorias de hornos Siemens-Martin y en materiales de desvitrificación de vidrio. Es sabido que mezclas de las dos modificaciones de la wollastonita resultan por deshidratación térmica de hidroxilatos de calcio.

La denominada wollastonita sintética es preparada por reacción térmica de CaO con SiO_2 . Consiste predominantemente en una fase vítrea que además contiene cristobalita y cuarzo, o es amorfa a los rayos X con una menor proporción de una fase vítrea, de aproximadamente 25%. Estas wollastonitas sintéticas son utilizadas y tratadas, igual que la wollastonita natural, principalmente

377374

-7 AGO 

en la industria cerámica y en la construcción de carreteras.

5 La utilización de wollastonita natural en masas cerámicas, conduce a una favorable formación mineral, disminución de la porosidad, mejor estabilidad frente a los cambios de temperatura, mejores propiedades dieléctricas, disminución de la contracción por secado, reducción de la temperatura de cocción de acabado o endurecimiento, mayor coeficiente de dilatación térmica (segurid
10 dad contra fisuración capilar de vidriados), y a una influencia favorable sobre la dilatación por humedad. En la mezcla para vidriados se evita mediante la wollastonita natural, la formación de burbujas por dióxido de carbono.

15 Al invento corresponde la misión de proporcionar un procedimiento realizable técnicamente para la preparación de una beta-wollastonita cristalina sintética y pura. Dicha beta-wollastonita sintética debería estar ampliamente libre de fases fundidas y de cuarzo.

20 Objeto del invento es una tal beta-wollastonita sintética cristalina y pura con una superficie específica de 1 hasta 100, especialmente 3 hasta 100 m^2/g , medida de acuerdo con el procedimiento BET. Este procedimiento, denominado o bautizado de acuerdo con los autores Brunnauer, Emmet y Teller, para la determinación de la superficie interna, hace uso de la adsorción de nitrógeno a
25

4473



temperaturas bajas. Está descrito con más detalle en "Haul ,
Dümbgen, Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächen-
größen durch Gasadsorption, Chemie-Ingenieur-Technik, 35
(1.963), páginas 586-589", así como en el libro "Silikate"
5 de Wilhelm Hinz, VEB-Verlag für Bauwesen, Berlin 1.963, pá-
gina 340.

Objeto del invento es además un procedimien-
to para la preparación de esta beta-wollastonita sintética
cristalina pura en dos etapas. En la primera etapa se prepa-
10 ran, por tratamiento hidrotérmico de una mezcla acuosa de un
manantial de óxido de calcio y de SiO_2 , silicatos de calcio
hidratados con una proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 0,7 - 1,3$,
especialmente de aproximadamente 1. En la segunda etapa, es-
tos silicatos de calcio hidratados son transformados por cal-
15 cinación a 800 hasta 1150°C en beta-wollastonita.

Dependiendo de la proporción molar de $\text{CaO}:$
 SiO_2 (C:S) de las mezclas de partida y de las condiciones de
formación, aparecen en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (CSH) 11
diferentes hidrosilicatos de calcio (fases CSH). De acuerdo
20 con el invento, las condiciones de formación hidrotérmi-
ca se escogen de tal modo que en primer lugar resultan si-
licatos de calcio hidratados casi exentos de cuarzo, que
necesitan la menor energía posible para la transformación
en wollastonita. Esto ocurre especialmente con la tober-
25 morita $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6$ y xonotlita $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$.

31.7.72.

- 4 -

377374



Estas dos fases CSH pueden ser preparadas bajo condiciones hidrotérmicas a partir de suspensiones acuosas de hidrato de cal usual en el comercio y un manantial de SiO_2 , en la proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 0,7-1,3$, preferiblemente de aproximadamente 1.

El óxido de calcio hidratado que sirve como una de las materias primas, es empleado convenientemente en forma de hidrato de cal blanco usual en el comercio (con aproximadamente 73% de CaO). También se puede utilizar óxido de calcio, que en la mezcla acuosa se transforma en hidrato de cal. Como manantiales de SiO_2 se consideran en primer lugar ácido silícico (H_2SiO_4), ácidos silícicos condensados ($\text{SiO}_2 \cdot \text{X H}_2\text{O}$) o las diferentes modificaciones de dióxido de silicio en estado finamente molido. Se logran muy buenos resultados con polvo fino de cuarzo puro (aproximadamente 98% de SiO_2).

El óxido de calcio hidratado y los manantiales de SiO_2 son sometidos, en una proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 0,7 - 1,3$, preferiblemente de aproximadamente 1, y con un contenido de sustancia sólida de la suspensión acuosa de 30 hasta 80%, al tratamiento hidrotérmico a temperaturas de 100 hasta 500°C, especialmente de 150 a 374°C, en caso necesario en un autoclave. Hasta la cristalización total de las fases CSH deseadas con una proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 0,7 - 1,3$, se necesitan en gene-



ral de 2 hasta 16 horas.

Por adición de los denominados minera-
lizadores, es decir sales alcalinas y alcalino-térreas so-
lubles, especialmente los sulfatos, silicatos, cloruros y
5 fluoruros, tales como por ejemplo cloruro de sodio, clo-
ruro de calcio, fluoruro de sodio, en una cantidad de 2
hasta 10%, referido al contenido de sustancia sólida de las
mezclas de partida que han de ser tratadas hidrotérmica-
mente, se favorece la formación de fases puras. En un pro-
10 ceso de autoclave se acomodan entre sí las condiciones de
formación en lo que se refiere a la presión, la temperatu-
ra y el tiempo dentro de los límites indicados, conveniente-
mente de tal modo que resulten xonotlita y/o tobermorita,
cuando se desean productos con superficie no demasiado ele-
15 vada, es decir hasta de aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$. La forma-
ción de hidroxilicatos de calcio con tales valores de su-
perficie se favorece por temperaturas por encima de 204°C
y por tiempos de reacción más largos, de más de 4 horas.

Cuando se desea la preparación de hidro-
20 silicatos de calcio con superficie muy grande o, a partir
de ellos, la preparación de una wollastonita con superfi-
cie muy grande, las condiciones del tratamiento hidrotér-
mico se escogen convenientemente de modo que resultan las
fases CSH I y CSH II. Esto es favorecido mediante minera-
25 lizadores, que favorecen la disgregación del cuarzo y del



hidrato de cal en el proceso hidrotérmico, y que en parte son incorporados en el retículo cristalino, tal como ocurre por ejemplo con el fluoruro de sodio. Además, para la formación de los hidrosilicatos de calcio citados con gran superficie (CSH I y CSH II) cooperan temperaturas bajas de por ejemplo 150 hasta 180°C y tiempos de reacción de 2 hasta 4 horas.

En los productos hidrotérmicos preparados de acuerdo con el invento ya no se pudo detectar por rayos X nada de Ca(OH) , y además estos están casi exentos de cuarzo. Para la preparación de una beta-wollastonita totalmente cristalina muy valiosa, con muy gran superficie, es sin embargo enteramente suficiente que estas fases CSH contengan menos de 5% de cuarzo.

Los productos hidrotérmicos preparados de la manera descrita con una proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ de 0,7 - 1,3, especialmente de alrededor de aproximadamente 1, tales como los hidrosilicatos de calcio CSH I, CSH II, xenotlita y tobermorita, son deshidratados a continuación por calcinación a temperaturas de 800 hasta 1150°C para formar beta-wollastonita. Como los hidrosilicatos con la composición citada, en la práctica, ya se transforman a temperaturas de 800 hasta 850°C en beta-wollastonita, se prefieren estas bajas temperaturas de calcinación cuando se debe producir una wollastonita con muy gran superficie, de 30



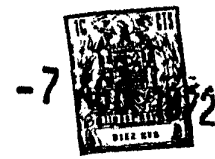
m²/g y superior. Para la preparación de wollastonita con pequeña superficie son convenientes temperaturas de calcinación por encima de 1000°C.

5 La duración de cocción depende, tal como es generalmente conocido, del tamaño de partículas de los productos hidrotérmicos que se han de deshidratar y de las cantidades a transformar en la cocción. Con una más larga duración de la cocción disminuye la superficie de la wollastonita producida.

10 Dado que tanto los silicatos de calcio hidratados preparados hidrotérmicamente como también la nueva beta-wollastonita sintética resultan en forma de masas bastante voluminosas, se aconseja sobre todo para la utilización en la industria cerámica, comprimir los silicatos de calcio hidratados, antes de la calcinación para formar wollastonita, para formar cuerpos moldeados tales como tabletas o briquetas. También se obtienen productos más densos con menor densidad aparente si se comprime de esta manera la beta-wollastonita voluminosa ya producida, y después se cuce de nuevo. Presiones de compresión de 15 200-800 kp/cm² se muestran en general como suficientes.

20 A partir de productos hidrotérmicos casi exentos de cuarzo resultan productos de cocción exentos de cuarzo y, por consiguiente, beta-wollastonita pura. Esta no se diferencia en su composición química y en su 25

377374



estructura mineral de la wollastonita natural muy valio-
sa, pero posee una superficie específica según BET de
1-100 m²/g, especialmente de 3 - 100 m²/ g y consiste co-
respondientemente en cristales esencialmente más pequeños,
5 con un tamaño de partículas de solo 0,01 - 2 μm. La super-
ficie específica es al menos 10 veces mayor que la de la
wollastonita natural finamente molida con elevado gastos me-
cánico.

Las wollastonitas sintéticas producidas
10 pasando por la fase fundida tampoco tienen este grado de
finura, y además su contenido de SiO₂ es mayor que el de la
proporción estequiométrica de SiO₂:CaO = 1, y poseen además
considerables proporciones de fases fundidas no cristali-
nas.

15 En la Tabla I se indican los análisis quí-
micos, los valores de las superficies según BET, y los aná-
lisis de rayos X de wollastonitas naturales y sintéticas
comparables.

TABLA I

	Insoluble en HCl %	SiO ₂ soluble %	CaO total % ^{†)}	CaO libre %	BET m ² /g	Análisis de rayos X	
5	Wollastonita natural	5,71	46,67	44,84	0,21	0,57	beta-wollastonita (cuarzo)
	Wollastonita sintética a partir de fases CSH	2,72	47,37	46,91	0,14	4,37	beta-wollastonita
10	Wollastonita sintética a partir de masa fundida Synopal 1	88,30	6,05	4,10	0,28	0,51	Cuarzo-cristobalita
15	Wollastonita sintética a partir de masa fundida Synopal 2	26,24	36,43	26,03	0,35	0,50	Amorfa en rayos X

†) en el material soluble en HCl.

20 Se puede reconocer que, excepto en la superficie según BET, la wollastonita natural y la beta-wollastonita de acuerdo con el invento son iguales, mientras que los productos de fusión Synopal 1 y Synopal 2 se diferencian fuertemente en su composición química y mineral.

25 Con el procedimiento de acuerdo con el invento se hace posible, producir, a partir de materias primas fácilmente accesibles y que se encuentran a disposición en



cualquier sitio, con etapas de procedimiento susceptibles de ser bien gobernadas técnicamente, una wellastonita sintética, que en su amplitud e espectro de utilización supera a la wellastonita natural y a las wellastonitas sintéticas producidas pasando por la fase fundida. A causa de su estructura finamente cristalina y de la figura de grano extremada, la nueva wellastonita sintética cristalina con superficie muy grande es apropiada como material de carga en la industria de los materiales sintéticos, y a causa de su elevado contenido de blanco es también apropiada como pigmento para la producción de colores e pinturas. Para la utilización en la industria cerámica, especialmente para la producción de baldosas y placas de pared cerámicas, se prefieren las especies de la wellastonita sintética con superficies por debajo de $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Junto con todas las ventajas de la wellastonita natural, dan lugar adicionalmente a una considerable disminución de la temperatura de sinterización. Así, a partir de la wellastonita de acuerdo con el invento, sin adición de arcilla aglutinante o de agentes auxiliares de sinterización, se pueden producir plaquitas aglutinadas cerámicamente de color blanco puro ya a temperaturas de cocción de aproximadamente 1200°C , mientras que en el caso de las mejores especies de wellastonita natural son necesarias temperaturas por

4473

-7 AGO 1972
SECRETARIA DE ECONOMIA

encima de 1500°C. A 1200°C, las muestras de wollastonita natural todavía no están sinterizadas y, a causa de las impurezas (presumiblemente Fe_2O_3), muestran una coloración de color pardo claro.

5 También se obtienen cuerpos moldeados cerámicos muy valiosos cuando los hidrosilicatos de calcio preparados en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con el invento, con una proporción molar de $SiO_2:CaO$ de 0,7 - 1,3, preferiblemente la tobermorita o
10 xonotlita sintética, son transformados, con o sin adición de arcilla aglutinante y otros agentes auxiliares de sinterización, de acuerdo con los métodos de trabajo cerámicos, formándose entonces la wollastonita sintética durante el proceso de cocción.

15 Para lograr una mayor densidad aparente, los hidrosilicatos citados o la beta-wollastonita sintética cristalina pura preparada de acuerdo con el invento a partir de estos, de modo comparable al proceso de formación de chamota, en primer lugar pueden ser
20 sinterizados en un proceso de calcinación a 1150 hasta 1250°C, a continuación pueden ser desmenuzados de nuevo y luego pueden ser transformados de manera usual en masas cerámicas.

25 Ejemplo 1. 6,66 kg de hidrato de cal blanco usual en el comercio, con aproximadamente 96% en peso

377374



5 de CaO, calculada con relación a sustancia exenta de pérdidas por calcinación, y 5,28 kg de polvo fino de cuarzo con una superficie según BET de aproximadamente $4 \text{ m}^2/\text{g}$, con un contenido de 98% en peso de SiO_2 , así como 0,24 kg de fluoruro de sodio son mezclados a fondo durante aproximadamente 10 minutos en un molino de bolas para materiales cerámicos, con adición de 17,86 kg de agua. La pasta es cargada en moldes de acero inoxidable y es tratada hidrotérmicamente durante 3 horas en un autoclave a 17 atmósferas de vapor saturado, correspondiente a 204°C .

10 Después del tratamiento en autoclave, la masa perosa y frágil, que consiste predominantemente en las fases CSH I y CSH II, es secada a 150°C y es desmenuzada a tamaños de grano por debajo de 20 mm. Este producto tiene una superficie específica de acuerdo con BET de aproximadamente $90 \text{ m}^2/\text{g}$. Es deshidratado entonces en un horno de túnel a 800°C en el espacio de 6 horas, para formar wollastonita. El producto granulado que resulta después de la cocción es muy frágil y puede ser desmenuzado con facilidad.

20 La wollastonita sintética preparada de esta manera posee un contenido de blanco muy elevado, de 93% en comparación con el blanco patrón del MgO , y una superficie específica de $81 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta wollastonita sintética es apropiada excelentemente como material de car-

25

ga para materiales sintéticos e en calidad de pigmento blanco para pinturas y colores.

Ejemplo 2. Con el fin de producir una tonelada de wellastonita, se mezclan 666 kg de hidrato de cal blanco usual en el comercio con aproximadamente 96% de CaO y 528 kg de polvo fino de cuarzo ($\sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$) con un contenido de aproximadamente 98% de SiO_2 con adición de 1786 kg de H_2O en un molino de bolas para materiales cerámicos durante aproximadamente 20 minutos. A continuación, la pasta es bombeada a un mezclador transportable y después del mezclado es colada en moldes de acero. Los moldes de acero llenos son apilados sobre vagonetas y son transportados a un autoclave. Allí tiene lugar la formación de silicato de calcio hidratado a 16 atmósferas manométricas de vapor saturado, correspondiente a 204°C, en el espacio de 12 horas.

Después del tratamiento en autoclave la masa frágil y porosa a base de silicato de calcio hidratado es secada a 150°C y es desmenuzada a tamaños de grano por debajo de 20 mm. El material desmenuzado es comprimido a continuación en una prensa con aproximadamente 400 kp/cm^2 para formar bloques paralelepípedicos de 11,5 x 24 x 7,1 cm, estos son apilados sobre vagonetas de horno de túnel, y se cuece en un horno de túnel a 1050°C en el espacio de 8 horas para formar wellastonita.



5 Les ladrillos de wollastonita frágiles que resultan después de la cocción pueden ser desmenuzados con facilidad a la finura de molienda deseada. El contenido de blanco de este producto es de aproximadamente 93% en comparación con el blanco patrón del óxido de magnesio.

La superficie específica de acuerdo con BET era de $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Tal como se puede observar a partir del siguiente ejemplo, una wollastonita preparada de tal modo, en unión con otras materias primas usuales, es muy bien apropiada para la preparación de productos cerámicos tales como por ejemplo baldosas de pared, porcelana sanitaria y vidriados.

15 Ejemplo 3. Una mezcla de 70% en peso de wollastonita preparada de acuerdo con el ejemplo 2 y 30% en peso de caolín, fué mezclada con aproximadamente 15% de agua y fué comprimida bajo una presión de 100 kp/cm^2 para formar una placa de $4 \times 16 \times 0,5 \text{ cm}$. La placa fué cocida a 1125°C durante 3 horas, siendo la velocidad de calentamiento de 400°C por hora. La contracción en la cocción era de 0,8%. El cuerpo cerámico poseía después de la cocción una absorción de agua de 26% y una dilatación con humedad de solo 0,0017%.

25 Ejemplo 4. Un vidriado fritado producido utilizando 8,6% de la wollastonita sintética de acuer-

-7 AGO 1972



5 da con el Ejemplo 2, comparado con el mismo vidriado, pero producido con utilización de wollastonita natural, mostró una fluidez libre más rápida. La temperatura de cocción podía ser inferior en 1 hasta 1½ conos de Seger. El vidriado acabado producido utilizando conjuntamente la wollastonita sintética, estaba totalmente exento de poros.

10 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 12 de Marzo de 1.969, bajo el número P 19 12 354.7, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15 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:

20 1) Procedimiento para la preparación de beta-wollastonita sintética, cristalina pura, caracterizado porque se convierte hidrotérmicamente una suspensión acuosa de óxido de calcio hidratado y un manantial de SiO₂ en la proporción molar de SiO₂:CaO = 0,7 - 1,3 y con un contenido de sustancia sólida de 30 hasta 80% en peso, en aproximadamente 2 hasta 16 horas, en silicatos

25
31.7.72

-16 -

377374



de calcio hidratados casi exentos de cuarzo con una proporción molar de SiO_2 : $\text{CaO} = 0,7 - 1,3$, especialmente de aproximadamente 1, y se transforman estos, por calcinación a 800 hasta 1150°C, en beta-wollastonita.

5

2). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación de beta-wollastonita cristalina pura con una superficie según BET de 30 hasta 100 m^2/g , por tratamiento hidrotérmico de la suspensión acuosa a 150-180°C, durante un período de tiempo de 2 hasta 4 horas, en presencia de agentes mineralizadores, se producen las fases de silicato de calcio hidratado CSH I y CSH II con superficies de 30-120 m^2/g , que después son deshidratadas a temperaturas de 800-850°C para formar beta-wollastonita.

10

15

3). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación de beta-wollastonita cristalina pura con una superficie según BET de 1-30 m^2/g , por tratamiento hidrotérmico de la suspensión acuosa a temperaturas por encima de 204°C, durante un período de tiempo de más de 4 horas, se producen las fases de hidrosilicato de calcio xenotlita y tobermorita, que después son transformadas por calcinación a temperaturas por encima de 1000°C en beta-wollastonita.

20

25

4). Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la calcinación tiene lugar en un pre-



ceso de cocción para la producción de cuerpos moldeados cerámicos, eventualmente con adición de arcilla aglutinante y otros agentes auxiliares de sinterización.

5) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los silicatos de calcio hidratados son comprimidos para formar cuerpos moldeados antes de la calcinación para formar beta-wollastonita, especialmente bajo una presión de 200 hasta 800 kp/cm².

6) Procedimiento para la preparación de masas cerámicas y vidriadas, caracterizado porque para calcinar la mezcla de hidrosilicatos de calcio se añade una proporción molar de SiO₂: CaO = 0,7-1,3, preferiblemente de aproximadamente 1, especialmente tebermorita o xonotlita.

7) Procedimiento para la preparación de masas cerámicas y vidriadas, caracterizado porque para calcinar la mezcla se añade una beta-wollastonita sintética, cristalina, pura con una superficie específica según BET de 1 hasta 30 m²/g.


8) Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos y pinturas, caracterizado porque se añaden al componente habitual las fases de hidrosilicato de calcio CSH I y CSH II.

9) Procedimiento para la preparación de

31.7.72

25

377374

-7 AGO 

materiales sintéticos y pinturas, caracterizado porque se añade a la mezcla usual beta wellastonita sintética, cristalina, pura con una superficie específica según BET de 30 a 100 m²/kg.

5

10). Procedimiento para la preparación de beta-wellastonita sintética, cristalina, pura.

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

10

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

Madrid, -7 AGO. 1972
P.A.

15

Alberto de Elizaburu
Por Poderes



377374