

380259

11 JUN



380259

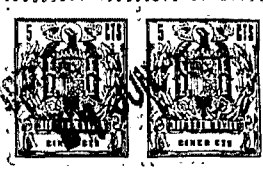
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 09</u>
SUBCLASE <u>C</u>

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE DIETER STRAUCH, DE NACIONALIDAD SUIZA, RESI-  
DENTE EN ZOFINGEN (Suiza) - Kanalweg, 34

S o b r e

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PIGMENTO UTILIZABLE  
EN EL ESTUCADO O PINTADO DEL PAPEL.



El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de un pigmento utilizable para el estucado o pintado del papel.

El pigmento principal actualmente utilizado para la carga y estucado del papel es la caolina.

En el estucado del papel por los procedimientos clásicos (lámina de arrastre, estucado por rodillos múltiples, lámina de aire, prensa encoladora) se utiliza una mezcla de aglomerantes (colas a base de fécula y de caseína, así como latex) y pigmentos constituidos por caolina muy fina y muy blanca, teniendo por efecto la estructura laminar de ésta última el engendrar una superficie brillante en el satinado.

Para modificar ciertas características del estuco, algunas veces se utilizan, en combinación con la caolina, otros pigmentos secundarios particularmente carbonatos de calcio, precipitados y/o naturales. Comparados con la caolina, estos carbonatos tienen la ventaja de aumentar la blancura y mejorar la penetración de las tintas. Aunque, su precio elevado disminuye de forma considerable su interés. Los carbonatos de calcio naturales son mucho menos costosos, poseyendo sin embargo ventajas técnicas apreciables, tales como una viscosidad más débil en suspensión acuosa y una exigencia de aglomerante más débil.

No obstante, todos estos carbonatos de calcio, bien sean naturales o precipitados, no poseen las cualidades de la caolina en cuanto a la obtención de brillo.

Las características esenciales que se exigen a un pigmento para el estucado del papel son tener una blancura muy grande y un excelente poder de cubrición por opacidad, engendrar brillo en el satinado, exigir poco aglomerante, con

- 3 - 380259 JUN



ducir a suspensiones de baja viscosidad para un alto contenido de materias sólidas, ser poco costosos y ser compatibles con los aglomerantes y enlaces.

5.- El presente invento tiene por objeto en especial, obtener un pigmento que ofrezca tales cualidades.

10.- El invento se refiere a un procedimiento de fabricación de un pigmento para el estucado o pintado del papel, caracterizado porque se prepara un sulfato de calcio precipitado por el ataque de un carbonato de calcio natural en finas partículas por medio del ácido sulfúrico en medio acuoso, con agitación violenta, y a continuación, alcalinización por medio de cal.

15.- El ataque violento descompone al carbonato de calcio por desprendimiento de gas carbónico y forma un precipitado de sulfato de calcio de dos moléculas de agua ( yeso sintético) - que cristaliza bajo forma de agujas largas.

20.- Para obtener un producto de calidad satisfactoria, conviene partir de un carbonato de calcio natural relativamente puro, por ejemplo del tipo de la creta de Champagne (98,7% de  $\text{Ca CO}_3$ ) o, mejor, de carbonato de calcio cristalino, por ejemplo de polvo de calcita romboédrica, tales como los calcáreos urgonianos (calcáreos de Orgon) o de carbonatos de calcio metamórficos, tales como los mármoles finamente pulverizados.

25.- La granulometría más recomendada es la que corresponde a un diámetro medio de 1 a 10 micrones, con una gama granulométrica de 0 a 100 micrones. Con preferencia, se escoge un diámetro medio de 4 a 5 micrones. Conviene operar en condiciones de dilución óptima para obtener cristales en forma conveniente, en especial con una cantidad de carbonato del 5 al 30 por ciento por peso con relación a la fase líquida. En la práctica

JUN 1971



tica, por facilidades de fabricación, es particularmente ventajosa una proporción efectuada en los alrededores del 10%. - En cuanto al título del ácido sulfúrico, puede ser cualquiera, por ejemplo de 1 al 100%.

5.- Cuando ha terminado la transformación del carbonato de calcio, se añade una débil cantidad lechada de cal para aumentar el pH y hacer el producto compatible con los aglomerantes utilizados en las fórmulas de estucados y sobre todo para permitir obtener bajas viscosidades. Esta adición de cal es una de las características esenciales del presente invento.

Otra característica es la realización de la reacción con agitación violenta, gracias a la cual se obtienen cristales de longitud lo más corta posible.

15.- También es ventajoso mantener la temperatura por debajo de los 20°, con preferencia entre los 10 y los 20°, y es necesario enfriar para compensar el desprendimiento de calorías debido a la reacción exotérmica.

20.- El invento se extiende a los productos de estucado que contienen el pigmento definido anteriormente, así como los papeles que se han fabricado con tales productos.

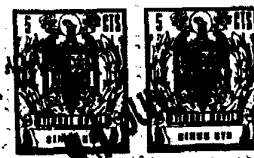
Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la fabricación del pigmento.

EJEMPLO 1:

25.- Para la precipitación del sulfato de calcio se utiliza una cubeta provista de un agitador potente, todo ello equipado con un revestimiento resistente al ácido sulfúrico tal como, por ejemplo, esmalte, polímero de tetrafluoro-etileno, etc. El agitador es lo suficientemente poderoso para provocar fuerzas de cizallamiento muy elevadas en el seno de la suspensión y las paletas tienen una forma que garantiza una -

30.-

380259



circulación rápida y total de la suspensión acuosa en la cubeta. Esta cubeta lleva un doble envolvente que permite garantizar la circulación de un líquido refrigerante (por ejemplo - salmuera) para regular la temperatura de la reacción. Además, está equipada para evacuación de gas carbónico.

5.-

Se introducen en la misma 900 litros de agua, a los que se añaden 100 Kgs. de carbonato de calcio, agitando. De esta manera, se obtiene una suspensión acuosa de carbonato de calcio al 10%.

10.-

El carbonato de calcio es calcita urgoniana romboédrica, que contiene el 99,75% de  $\text{Ca CO}_3$ ; su blancura filtro - verde "Elrépha" es de 92, y el diámetro medio de sus partículas 5 micrones, siendo la gama granulométrica de 0 a 100 micrones.

15.-

Se agita violentamente la suspensión por cualquier medio mecánico susceptible de crear una fuerte turbulencia y una fricción máxima.

En una cubeta independiente, se producen 49 litros de agua a los que se añaden 147 Kg. de ácido sulfúrico a 53° Be (93 litros).

20.-

De esta manera se obtiene ácido sulfúrico diluido - con una concentración ponderal de  $\text{SO}_4 \text{ H}_2$  del 50%.

(98 Kg. de  $\text{SO}_4 \text{ H}_2$  + 98 Kg. de agua).

25.-

Entonces se introducen los 196 Kgs. de ácido sulfúrico al 50% de  $\text{SO}_4 \text{ H}_2$  en la suspensión de carbonato, prosiguiendo la agitación violenta y manteniendo la temperatura de la suspensión por debajo de 20°, por medio de la solución refrigerante que circula en el doble envolvente de la cubeta.

30.-

Se cuida de que el ácido sulfúrico se introduzca bajo una forma muy dividida (pulverización por ejemplo), y además, en la zona de agitación máxima, por ejemplo en el centro

380259



y en el fondo del remolino creado por la agitación) con un caudal de 400 a 500 litros por hora.

Al final de la reacción, el pH de la suspensión del sulfato de calcio es de 4 a 6 y se desprenden 44 Kg. de gas carbónico eliminado por aspiración.

5.-

Cuando se ha añadido la totalidad del ácido sulfúrico, se mantiene la agitación durante 10 minutos.

Se obtiene entonces una suspensión acuosa del sulfato de calcio precipitado hidratado de fórmula  $SO_4Ca, 2H_2O$  y con una concentración ponderal del 15%.

10.-

En una cubeta independiente se prepara la lechada de cal añadiendo por agitación 10 Kg. de cal viva, (Ca O) a 90 litros de agua, después de lo cual se filtran sobre un tamiz de malla de 43 micrones.

15.-

La suspensión del sulfato de calcio con un pH de 4 a 6 se mantiene en agitación y se añade entonces la cantidad de lechada de cal necesaria para obtener un pH comprendido entre 10 y 11. A continuación se filtra por medio de una centrifugadora y de un filtro prensa y se obtiene una pasta de sulfato de calcio precipitado con una humedad media del orden del 10 al 25%.

20.-

Esta pasta puede ser utilizada como se encuentra o bien secada a una temperatura que no sobrepase los 90°. Secándola de esta manera se obtiene sulfato de calcio precipitado que no contiene humedad pero conserva sus dos moléculas de agua de cristalización (yeso sintético).

25.-

El ejemplo mencionado conduce a un sulfato de calcio precipitado con una blancura del 96% con relación a Mg O (filtro Elrépho R 457). Este sulfato posee un excelente poder de cubrición y permite preparar suspensiones acuosas que con-

30.-



tengan del 60 al 65% de sólidos y que todavía son bombeables.

Queda bien entendido que la preparación de estas suspensiones acuosas, como en el caso de las caolinas, necesita la -- utilización de agentes dispersantes tales como polifosfatos, --

5.- sales de ácidos orgánicos, ácidos etileno diamino-tetracético y sus sales goma arábica, citratos de sodio, sales de sodio ácidos alquil-naftalenos sulfóricos polimerizados, caseína y -- derivados celulósicos.

Dicho producto es igualmente compatible con el latex  
10.- utilizado en las fórmulas de estucado.

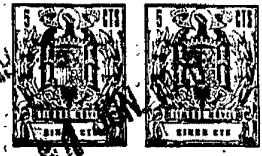
El producto fabricado en el ejemplo anterior posee a la vez las ventajas de las caolinas y las de los carbonatos de calcio precipitados. La estructura de las partículas conduce en el satinado, a un brillo satisfactorio. Por otra parte, el  
15.- producto obtenido es de una blancura netamente superior a la de las caolinas naturales utilizadas hasta el presente. Por -- otra parte, el procedimiento de precipitación del sulfato de calcio es un medio mucho más económico para reducir la dimensión de las partículas de carbonato de calcio que los métodos  
20.- clásicos de trituración.

A título de variante, se puede efectuar el ataque -- de un carbonato de calcio natural sólo parcialmente.

Se recomienda en este caso partir de un carbonato -- de calcio natural muy fino, de un diámetro medio de uno a dos  
25.- micrones, que no posea partículas superiores a 10 micrones y que se someta a la reacción sulfúrica para transformar una -- proporción determinada de carbonato de calcio en sulfato de calcio precipitado.

De esta manera se obtiene un producto que posee pro  
30.- piedades intermedias entre el carbonato de calcio natural y el

380259



sulfato de calcio precipitado, y que permite mejorar todavía considerablemente la blancura de los carbonatos de calcio naturales corrientes, su poder de cubrición y su aptitud para conferir brillo.

5.- EJEMPLO 2:

Se utiliza el mismo material que en el ejemplo 1.

Se introducen en la cubeta 805,5 litros de agua y se añaden 89,5 Kg. de carbonato de calcio, con agitación, para obtener una suspensión acuosa al 10%.

10.-

El carbonato de calcio es calcita urgoniaana romboédrica al 99,75% de  $\text{Ca CO}_3$  en partículas de un diámetro medio de 2 micrones siendo la gama granulométrica de 0 a 10 micrones.

Se prepara por separado ácido sulfúrico diluído al 50% como en el ejemplo 1.

15.-

Manteniendo la agitación violenta de la suspensión de carbonato de calcio, se añaden 49 Kg. de ácido sulfúrico diluído al 50%, en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Se controla la temperatura de la suspensión en el curso de la reacción y se comprueba que no sobrepase los 20°.

20.-

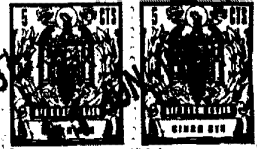
Cuando se ha añadido la totalidad del ácido sulfúrico se prosigue la agitación durante diez minutos, y después se añade lechada de cal, siempre con agitación, hasta la obtención de un pH comprendido entre 10 y 11.

25.-

La suspensión se filtra entonces (centrifugadora o filtro prensa) para formar una pasta concentrada. De esta manera, se obtiene un pigmento mixto que contiene 75 Kg. de carbonato de calcio ( $\text{Ca CO}_3$ ) y 25 Kg. de sulfato de calcio precipitado ( $\text{SO}_4 \text{Ca}, 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

30.-

Este producto puede ser utilizado en pasta o seco a una temperatura que no sobrepase los 90°. La proporción de sulfato precipitado de calcio contenida en el producto final



puede variar del 1 al 100% y sirve para regular las características de finura, de blancura, de opacidad, de brillo y de absorción de tinta que se desea obtener.

La fabricación de papel exige cargas químicamente -  
5.- inertes, muy resistentes a los medios ácidos, en los que el -  
papel está fabricado o encolado. En efecto, se sabe que en la  
fabricación del papel se utilizan ciertas cantidades de sulfato  
de aluminio que hacen imposible la utilización de carbonatos  
de calcio. Se utiliza entonces caolina y talco que no son reac  
10.- tivos y que son más o menos conservados sobre las fibras celu  
lósicas. Por lo general tienen niveles de blancura y de finura  
inferiores a los de las caolinas empleadas para el estucado.  
El porcentaje de retención de la carga en las fibras es una de  
las características importantes.

15.- El sulfato de calcio precipitado fabricado por el -  
procedimiento arriba descrito permite la obtención de un pig-  
mento que se presta de manera notable a la carga del papel.

En efecto, la estructura acicular de las partículas  
20.- permiten una retención muy elevada en las fibras celulósicas  
y confiere así al papel fabricado una opacidad netamente más  
elevada que con las caolinas o los talcos utilizados en la ac  
tualidad. Por otra parte, el sulfato de calcio precipitado fa  
bricado por el procedimiento enunciado permite una distribu  
ción muy buena de la carga en el espesor de la hoja de papel  
25.- y no simplemente del lado tela, según es el caso con las car-  
gas clásicas. Se pueden mejorar las propiedades de recepción  
del sulfato de calcio efectuando la reacción en caliente, lo -  
que tiene por efecto precipitar el sulfato de calcio bajo for  
ma de agujas más gruesas que las que da la precipitación en -  
30.- frío.



Un papel cargado con el nuevo sulfato de calcio precipitado posee características de blancura y de opacidad que permiten utilizar solamente fórmulas de estucado de muy buen precio, teniendo por simple objeto pulimentar el papel.

5.- El sulfato de calcio hidratado aporta una ventaja importante, con relación a los carbonatos de calcio y a las caolinas, por el hecho de ser su peso específico más débil, es decir 2,32 en lugar de 2,7, en el caso de los carbonatos de calcio y de 2,5 en el caso de las caolinas. El precio de la unidad de volúmen de pigmento en el baño de estucado queda disminuido por lo tanto.

10.- Estos pigmentos, es decir el sulfato de calcio precipitado resultante de la reacción total del carbonato de calcio o los productos resultantes de una reacción parcial, pueden ser utilizados también con ventaja, como pigmentos en la industria de las pinturas y de los papeles pintados.

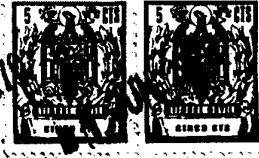
15.- Debe quedar bien entendido que el invento no se limita a los ejemplos de realización anteriormente descritos y representados, a partir de los cuales se podrán prever otras formas y modos de realización, sin apartarse por ello del alcance del invento.

N O T A

En resumen la presente solicitud, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25.- 1ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento - utilizable en el estucado o pintado del papel, caracterizado porque se prepara un sulfato de calcio precipitado, mediante el ataque de un carbonato de calcio natural en finas partículas por medio de ácido sulfúrico en medio acuoso, con agitación violenta, y a continuación a la alcalinización por cal,

30.-



procedimiento que permite obtener un producto de calidad igual a la de la caolina.

5.- 2ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado opintado del papel, según la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro medio de las partículas de carbonato de calcio es de 1 al 10, con preferencia de 4 a 5 micrones, no excediendo la más grandes de 100 micrones.

10.- 3ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado pintado del papel, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción ponderal de carbonato con relación a la fase líquida es del 5 al 30%.

15.- 4ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado o pintado del papel,, según la reivindicación 1, caracterizado porque la agitación del medio es lo suficientemente intensa para extenderse a toda la masa y mantener un torbellino en ella.

20.- 5ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado o pintado del papel, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura se mantiene por debajo de los 20 grados, con preferencia entre 10 y 20ª, para la obtención de la finura máxima, pudiendo ser más elevada si se quiere mejorar la retención de la masa de papel.

25.- 6ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado o pintado del papel, según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade suficiente cal para que el pH de la suspensión cálcica se eleve a un valor de 10 a 11.

30.- 7ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado o pintado del papel, según la reivindicación 1, caracterizado porque se elimina la mayor parte del -

380259



agua de la suspensión final para obtener una pasta, pudiendo en caso necesario secarse esta última a una temperatura que no sobrepase los 90º.

- 8ª.- Procedimiento de fabricación de un pigmento utilizable en el estucado o pintado del papel, según la reivindicación 1, caracterizado porque se reduce la proporción de ácido sulfúrico de manera que sólo se transforme una parte del carbonato, teniendo las partículas de carbonato utilizado, con preferencia, en este caso, un diámetro medio de uno a dos micrones con un máximo de 10 micrones.

9ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PIGMENTO UTILIZABLE EN EL ESTUCADO O PINTADO DEL PAPEL.

Según se describe en la presente memoria descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras y enumeradas.

- 15.- sus caras y enumeradas.

Madrid, 1 de Junio 1970