

421966

Int. Cl.<sup>2</sup>: C09C

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE HEINRICH HOFER, DE NACIONALIDAD SUÍZA, RESIDENTE EN CH-4856 GLASHUTTEN (ALEMANIA) Hohwart 545.

**ANULADO**  
PROCESO PARA EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE MATERIALES DE RE-  
LLENO Y PIGMENTOS COMPUESTOS DE MINERALES NATURALES DE ALTO  
GRADO DE FINURA.  
**PROHIBIDA LA CONSULTA  
Y LA EXPEDICION DE  
COPIAS Y CERTIFICACIONES**

La invención se refiere a materiales de relleno y pigmentos sometidos a tratamiento superficial, de minerales de alto grado de finura, y proceso para el tratamiento de los mismos.

- 5.- Como materiales de relleno minerales naturales entran sobre todo en consideración creta, calcita, caolín, talco, barito, sulfato, etc.

- 10.- Hasta ahora, los materiales de relleno minerales naturales producidos por procedimientos de molienda y selección clásicos (molienda en seco o húmedo), permitían la obtención de productos, cuya finura correspondía en un 40 al 50% a partículas por debajo de  $2 \mu$ .

- 15.- Algunos de estos materiales de relleno podían someterse a un tratamiento superficial para la mejora de sus características en determinadas aplicaciones (tratamiento para convertirlas en hidrófobas y mejorar su utilización en diversas aplicaciones, por ejemplo pinturas, plásticos y caucho). (Patente FR- PS 1 047 087).

- 20.- Sin embargo, la finura del material de relleno limitaba el tratamiento superficial y el campo de aplicación de estos productos y sólo podían tratarse determinados materiales de relleno minerales no naturales de mayor finura, como carbonato de calcio precipitado, para cumplir las condiciones exigidas, es decir la ampliación del campo de aplicación.

- 25.- Pero el empleo de carbonato de calcio precipitado está limitado en aplicaciones corrientes, como pinturas, plásticos, como consecuencia de dificultades de aplicación, por ejemplo debido a la gran necesidad de ligantes y del comportamiento al envejecimiento natural.

- 30.- La invención tiene por objeto materiales de relleno

y pigmentos, compuestos de minerales naturales, sometidos a tratamiento superficial y molidos a gran finura, que tienen un grado de finura comparable al grado de finura de productos sintéticos, como carbonato de calcio precipitado.

5.- Según la invención, los materiales de relleno y pigmentos están caracterizados porque están compuestos por minerales naturales ultrafinos, sometidos a tratamiento superficial, con una superficie específica de 10 a 25 m<sup>2</sup>/g.

10.- El tratamiento de los materiales de relleno y pigmentos consiste, según la invención, en una molienda finísima y un tratamiento superficial. Estas dos fases de trabajo pueden realizarse simultáneamente o separadamente una de otra.

15.- La molienda en suspensión acuosa se realiza en molinos con microelementos, consistiendo el relleno molidor en bolas de un diámetro de 1 a 2,5 mm y una densidad de más o alrededor de 3,7.

20.- La cantidad del relleno molidor contenido en el aparato es tan ampliamente dimensionada que su volumen es 1,5 veces superior al volumen de la suspensión de carbonato a moler y tan grande que la relación del relleno molidor con respecto al carbonato de calcio -"expresada en seco"- es de por lo menos 6/1.

25.- La molienda de la suspensión de carbonato de calcio por ejemplo, cuya distribución granulométrica de partículas sea inferior a 43  $\mu$ , se realiza con una concentración entre un 40 y 75% en presencia de dispersantes minerales u orgánicos, preferentemente poliacrilatos. El producto molido está compuesto de por lo menos un 80% en peso de partículas inferiores a 2  $\mu$ .

30.- El tratamiento superficial puede hacerse de dos

maneras:

1. Por vía húmeda: (en húmedo)

- 5.- Durante el proceso de molienda se añade el agente de tratamiento de superficie en forma de una solución, dispersión o emulsión al agua de la suspensión de material de relleno o pigmento.

10.- El tratamiento en suspensión acuosa es particularmente ventajoso porque se consigue una buena dispersión del agente de tratamiento y una envuelta completa de las partículas de material de relleno.

El producto tratado de este modo, procedente del molino, es filtrado y luego se seca a una temperatura compatible con la estabilidad del agente de tratamiento.

- 15.- Este producto puede comercializarse también en forma de una pasta.

2. Por vía seca: (en seco)

- 20.- El material de relleno y el pigmento se trata en la superficie por aspersión, previa molienda y eventual secado. El tratamiento se realiza a una temperatura adecuada y variable, con arreglo a la naturaleza del agente de tratamiento. Este modo de trabajo es particularmente oportuno al tratar por ejemplo carbonato de calcio con ayuda de productos ácidos como ácidos grasos, ácidos aromáticos, aminoácidos. Con el fin de conseguir una buena homogeneización del material a tratar, éste se amasa a continuación en un dispositivo con elevada fuerza cortante, como por ejemplo un "mezclador de flúidos" o "Héliglobe".

25.- Este modo de trabajo es también aplicable a los otros medios de tratamiento no ácidos.

- 30.- Como medios de tratamiento se aplican en particular:

- a) Acidos grasos lineales saturados, como ácido es tearico, que confieren a los materiales de relleno un caracter hidrófobo, con lo cual se facilita la aplicación en pinturas al óleo y de resinas sintéticas y plásticos;
- 5.- b) ácidos grasos lineales no saturados;
- c) ácidos aromáticos, como ácido benzoico, que con fieren a las pinturas un mejor brillo;
- d) Lauratos, oleatos, estereatos, que confieren a los materiales de relleno un caracter hidrófobo y una mejor estabilidad en agua;
- 10.- el pentacoloroestereato confiere a los materiales de relleno, además de las propiedades antes mencionadas, un mejor aislamiento electrico y estabilidad al frio;
- e) ésteres de ácidos aromáticos, como dibenzoato del dietilenoglicol, que fijado en el material de relleno, permite una mejora de la plasticidad y un acortamiento del tiempo de separación de mezclas de PVC;
- 15.- f) aminoácidos y sus sales (activadores de mezclas de caucho, efecto anioxidante);
- 20.- g) mezclas de ésteres de diversos ácidos grasos co mo ácidos oléicos, ácidos esteáricos, ácidos palmíticos con ácido de resina ftalática, lecitina de soja, que produce una mejor humectabilidad de los materiales de relleno en un ambiente soluble en aceite;
- 25.- h) ésteres de ácido fosfórico, como trifenilfosfa to y fosfato de tricresilo, para mejorar el comportamiento en el fuego y el frio;
- i) aminas y sales amínicas;
- 30.- mono-, di- y triaminas,  
poliaminas,

- óxidos amínicos,  
acetatos amínicos y oleatos,  
sales amónicas cuaternarias,  
aminas y oleatos y acetatos amínicos confieren
- 5.- a los materiales de relleno una mejor humectabilidad en pinturas solubles en aceite, las sales amónicas, así como los oleatos confieren a las pinturas un mejor comportamiento anticorrosivo (estabilidad al agua).
- 10.- Las aminas facilitan la dispersión de los materiales de relleno en el caucho, aumentan la velocidad de la vulcanización y mejoran las características mecánicas (en aprox. un 5 al 15%). Por ejemplo, una mezcla a base de caucho natural
- 15.- con 100 partes en peso de carbonato de calcio, vulcanizada con utilización de 2,5 partes en peso de azufre y, para una vulcanización más rápida, con una adición de 1 parte en peso de disulfuro de benzotiacilo, tiene una resistencia a la rotura de 190 a 215 Kp/cm<sup>2</sup> y el tiempo de vulcanización óptimo disminuye de 30 hasta 35 min. a 15 hasta 18 min. a 143°C, al sustituir el material de relleno no tratado por uno tratado con un 0,5% en peso de monoetanolamina.
- 20.-
- 25.- Las aminas pueden mejorar por el tratamiento de materiales de relleno finos el "antimottage" (inhibición de formación de grumos) de diversos productos higroscópicos.
- k) Lactonas y lactamas,
- 30.- por ejemplo, policaprolactonas y caporlactamas,

fijadas en materiales de relleno, mejoran la plasticidad de los plásticos.

l) Lactamas e isocianatos.

5.- Este tratamiento mejora los módulos, durezas y resistencia a la rotura en plásticos y caucho;

m) Resinas fenólicas:

10.- Para utilización como medio de cobulcanización en determinados sistemas de caucho y para mejorar la resistencia al fuego así como las propiedades dieléctricas de los polimerizados. Al introducir por ejemplo en una mezcla plástica de PVC 80 partes en peso de un carbonato de calcio que ha sido tratado con un 10% en peso de una resina fenólica activa, se compareba una mejora de la resistencia a la rotura en más de un 10% y de la resistencia a la dilatación, con respecto a una mezcla sin resina fenólica activa, en un 30%. Al mismo tiempo aumenta la resistencia de potencia específica de 250 Ohmios.  $\text{cm}^2$  a 500 Ohmios.  $\text{cm}^2$ .

15.-

20.-

n) Resina aldehídica de urea, resina formaldehídica de melamina, para aumentar las propiedades reforzadoras del caucho;

o) Resinas epóxido

25.- para mejorar la adhesión de los plásticos y las propiedades reforzadoras;

p) Epóxidos, como hexilepoxiestearato, para mejorar la estabilidad y absorción de los ácidos en PVC;

30.- q) Resinas de cumarona e indero

- para aumentar la inercia química y las propiedades aislantes;
- 5.- r) Alcohol polivinílico insoluble en presencia de sales alcalinas como bicromato, para mejorar la resistencia a la tracción y de los módulos en plasticos o para reducir la necesidad de ligantes de materiales de relleno para la industria de papeles recubiertos;
- 10.- s) Acetales de polivinilo y aldehidos de polivinilo como polivinilo butírico para mejorar las propiedades dieléctricas (aislantes) de los materiales de relleno;
- 15.- t) Poliestireno como copolímeros de estireno-butadieno para aumentar la estabilidad de materiales de relleno en el agua.
- 20.- u) Derivados de hidrocarburos con contenido de cloro, como cloroparafina para mejorar la resistencia al fuego de los materiales de relleno;
- 20.- v) Silicona o derivados como siliconatos o metilsilicona para conferir a los materiales de relleno propiedades hidrófugas;
- 25.- w) Derivados de silanos como aminosilanos para mejorar la dispersión de los materiales de relleno en los polímeros por el aumento de la humectabilidad de la fase mineral por la fase orgánica, para mejorar la adhesión entre polimerizados tratados y un substrato
- 30.- y para mejorar determinadas características dina

mométricas.

5.- Cuando por ejemplo, en una mezcla a base de caucho de EPDM, llenada con una combinación de dióxido de silicio precipitado, caolín calcinado y carbonato de calcio no tratado, se sustituye a éste último por un carbonato de calcio tratado con un 0,3% en peso de un derivado de mercaptosilano, se comprobaba que los módulos acusaban, con una prolongación del 50 al 300%, aumentos del 30 al 100%, es decir que un módulo del 100% aumenta de 20 kp/cm<sup>2</sup> a 40 kp/cm<sup>2</sup>.

10.-

x) Silicatos

15.-

como silicato sódico o magnesiosilicofluoruro, para mejorar el comportamiento hacia ácidos y también la fluencia de los materiales de relleno (fácil fluencia);

y) Materias de actividad superficial.

20.-

sobre todo materias aniónicas, como jabones, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos alquilarfílicos, sales del ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico etc.;

las materias catiónicas, como aminas grasas o derivados de amina, que se mencionaron anteriormente,

25.-

las materias no iónicas, como los derivados de óxido de etileno.

30.-

Todos estos productos, fijados en materiales de relleno, reducen la tensión superficial de las materias líquidas en contacto con las sólidas. Favorecen la humectación y dispersión de los materiales de relleno y pigmentos en este ambiente.

te y disminuyen las viscosidades de las suspensiones con altas concentraciones.

Los campos de aplicación para los materiales de relleno tratados según la invención son numerosos. Materiales de relleno tratados con poliacrilato alcalino para redispersión en ambiente acuoso (papel para revestir)

5.-

materiales de relleno tratados con sulfonatos alquilarílicos para el empleo en hormigón y yeso como plastificante reductor de agua, materiales de relleno tratados con aminoleatos para mejorar la estabilidad de pinturas al agua.

10.-

Se obtienen ventajas especiales en la industria de barnices por un tratamiento superficial según la invención de carbonado de calcio ultrafino con los siguientes medios de tratamiento:

15.-

1) Acidos grasos saturados:

Mejor capacidad de suspensión de los materiales de relleno, mejora de la capacidad de escurrimiento, importante al cargar a granel o ensilar, efecto hidrófugo en pinturas de dispersión así como en pinturas al óleo y de resina sintética, mejor incorporación a pinturas al óleo y pinturas de resina artificial por mejor humectabilidad así como más fácil dispersabilidad.

20.-

2) Acidos grasos lineales no saturados:

Aceleración del secado de barnices al óleo y de resina artificial, así como imprimaciones, mejora de la adhesión en metal, mejor capacidad de suspensión.

25.-

3) Acidos aromáticos:

Mejor dispersabilidad, mejor capacidad de suspensión mejora del brillo por formación de superficies lisas, reducción del ataque por microorganismos.

30.-

- 4) Lauratos, oleatos, estereatos:  
Mejor capacidad para suspensión, efecto hidrófugo de pinturas de dispersión, pinturas al óleo y de resina artificial, más fácil incorporación.
- 5.- 5) Esteres de ácidos aromáticos:  
Mejor capacidad para suspensión, mejor dispersabilidad, mejora de la capacidad de escurrimiento, más fácil incorporación.
- 10.- 6) Mezclas de ésteres de diversos ácidos grasos:  
Mejor capacidad para la suspensión, efecto hidrófugo, más fácil incorporación.
- 15.- 7) Ester de ácido fosfórico:  
Aumento de la mala combustibilidad, mejor capacidad para suspensión, mejor incorporación, mejora de la estabilidad al frío de pinturas de dispersión.
- 8) Aminas y sales amínicas:  
Aumento de la dureza de capa y estabilidad al raspado de barnices de resina artificial.
- 20.- 9) Lactamas e isocianatos:  
Mejora de la dureza superficial y resistencia a la intemperie.
- 10) Resinas de cumarona e indeno:  
Aumento de la resistencia al agua, mejora de la adherencia.
- 25.- 11) Alcohol polivinílico insoluble:  
Mejora del desarrollo, mejora de la humectabilidad y dispersabilidad, reducción de la temperatura de formación de capa en pinturas de dispersión.
- 30.- 12) Poliestireno:  
Mejora de la capacidad para suspensión, mejora del

aislamiento acústico y térmico.

- 13) Derivados de hidrocarburos con contenido de cloro:  
Aumento de la mala combustibilidad, mejora de la elasticidad de capas de barniz.
- 5.- 14) Derivados de silanos:  
Mejora de la resistencia al agua y térmica, aumento de la calidad lisa de la capa, mejora de la resistencia al rascado.
- 15) Silicatos:  
10.- Aumento del grado de blancura, mejora de la dispersabilidad, aumento de la resistencia a productos químicos, mejora de la resistencia a la intemperie, especialmente en atmósfera industrial.
- 16) Materias de actividad superficial:  
15.- Mejora de la humectabilidad y dispersabilidad, reducción de la viscosidad, mejora del desarrollo, mejora de la formación de capa.
- 17) Óxidos de metales y combinaciones de óxidos de metales:  
20.- Mejra del grado de blancura, aumento de la capacidad de cubrición, mejora de la dispersabilidad, aumento de la resistencia a la intemperie.
- 18) Hidratos de óxido de metal y sus combinaciones:  
25.- Mejora del grado de blancura, aumento de la capacidad de cubrición, mejora de la dispersabilidad, aumento de la estabilidad a la intemperie.
- N O T A
- En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.
- 30.- 1ª.- Proceso para el tratamiento superficial de ma-

teriales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, caracterizado porque los materiales están constituidos por minerales naturales ultrafinos sometidos a tratamiento superficial, de una superficie específica de 10 a 25 m<sup>2</sup>/g.

5.-

2ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura según la reivindicación primera, caracterizado porque los minerales se muelen en suspensión acuosa en presencia de un dispersante mineral u orgánico en un molino con microelementos mediante el uso de bolas molidoras de un diámetro de 1 a 2,5 mm y una densidad de más o alrededor de 3,7, bien con adición simultánea de un medio de tratamiento superficial, bien sin adición del medio, en suspensión acuosa, secándose a continuación y rociándose con el medio de tratamiento superficial y se homogeneizan en un dispositivo amasador con fuerzas cortantes.

10.-

15.-

3ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura según la reivindicación segunda, caracterizado porque como medio de tratamiento superficial se emplean ácidos grasos saturados o no saturados.

20.-

4ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura según la reivindicación segunda caracterizado porque como medio de tratamiento superficial se emplean ácidos aromáticos, así como las sales de los mismos.

25.-

5ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura según la reivindicación segunda

30.-

caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial, ésteres de ácidos aromáticos.

5.- 6ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial, aminoácidos o sus sales.

10.- 7ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial mezclas de ésteres de diferentes ácidos grasos.

15.- 8ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial ésteres de ácido fosfórico, como trifenilfosfato o tricresil-fosfato.

20.- 9ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial aminas o sales amónicas.

25.- 10ª.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial lactonas o lactamas o una mezcla de lactanas + isocianato.

30.- 11ª.- Proceso para el tratamiento superficial de ma

teriales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial resinas fenólicas, resinas aldehydicas de urea, resinas formaldehidicas de melamina, resinas epoxi.

5.-

12<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial epóxidos como hexilepoxiestearato.

10.-

13<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial resinas de cumarona o indeno.

15.-

14<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplea como medio de tratamiento superficial alcohol polivinilico en presencia de sales alcalinas.

20.-

15<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplea como medio de tratamiento superficial aldehido de polivinilo.

25.-

16<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplea como medio de tratamiento

30.-

superficial acetal de polivinilo.

5.- 17<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplea como medio de tratamiento superficial poliestireno como copolimerizado de estireno y butadieno.

10.- 18<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial derivados de hidrocarburos con contenido de cloro como cloroparafina.

15.- 19<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplea como medio de tratamiento superficial una silicona o un derivado de la misma.

20.- 20<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial derivados de silanos, como aminosilanos.

25.- 21<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial silicatos.

30.- 22<sup>a</sup>.- Proceso para el tratamiento superficial de materiales de relleno y pigmentos compuestos de minerales naturales de alto grado de finura, según la reivindicación segunda, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento superficial derivados de silanos, como aminosilanos.

rales de alto grado de finura, según la reivindicación segun  
da, caracterizado porque se emplean como medio de tratamiento  
superficial materias de actividad superficial aniónicas, ca-  
tiónicas o no iónicas.

5.- 23ª.- PROCESO PARA EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE MA-  
TERIALES DE RELLENO Y PIGMENTOS COMPUESTOS DE MINERALES NATU-  
RALES DE ALTO GRADO DE FINURA.

10.- Según se describe en la presente memoria que cons-  
ta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de  
sus caras.

Madrid a

2 ENE. 1974

