

'425340'
425340



P.- 57.233
CffL/OP51/36625
Case No. OP51

F.C. 15-12-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: <u>B01J, C01F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

entidad británica

con domicilio en: Hanover House, 14 Hanover Square,
Londres, W.1., Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN DERIVADO
MINERAL DE ARCILLA ORGANOFILO"

(Clase Internacional C01F, B01J)

425340



Este invento se refiere a derivados minerales de arcilla y particularmente, a sus derivados organófilos.

5 Se conocen los derivados organófilos de bentonita de sodio, por ejemplo bentonita de Wyoming. Tales productos pueden obtenerse por intercambio de los iones sodio de la bentonita con cationes orgánicos pudiendo su ministrarse dichos cationes orgánicos, por ejemplo, por compuestos de onio. Cuando la bentonita de sodio contiene
10 cationes intercambiables distintos del sodio ya se conoce intercambiar dichos iones, o alguno de ellos, primero por iones sodio, sustituyendo a su vez los iones sodio por cationes procedentes de compuestos de onio. Por lo tanto hasta ahora se ha considerado conveniente, no sólo em-
15 plear bentonita de sodio como material de partida en la fabricación de derivados organófilos, sino también hacer la bentonita de sodio sustancialmente homoiónica antes de intentar sustituir los cationes de la bentonita de sodio por cationes derivados de los compuestos de onio. La expresión
20 "compuesto de onio" se emplea aquí para significar compuestos de amonio, e isólogos del mismo, que tienen la fórmula general $R_n XH_m^+ B^-$ en donde R es un radical orgánico y el elemento X está en su estado de valencia mayor posible, n y m son números cada uno al menos igual a 1, igualando la suma de n y m la valencia más alta posible del
25

425340

50



elemento X, B⁻ es un anión por ejemplo, hidroxilo o cloro. La expresión "catión de onio" se emplea aquí para significar un catión de los compuestos anteriormente identificados.

5 En un artículo publicado en American Mineralogist volumen 44 páginas 1230 a 1236, G.L. McAtee describe una investigación sobre la producción de derivados organófilos por cationes orgánicos cambiadores de iones sobre bentonita de Wyoming y hectorita. Los resultados de la investigación indican que los iones sodio son sustituidos por cationes orgánicos más fácilmente que los cationes calcio que a su vez son sustituidos más fácilmente que los cationes magnesio. McAtee describe también experimentos que muestran que si se lavan con agua destilada derivados organófilos obtenidos a partir de bentonita de sodio por una parte y a partir de bentonita de sodio en la que los iones sodio han sido sustituidos casi completamente por iones calcio y magnesio por otra parte, el primer material retiene casi todos sus cationes orgánicos mientras que el segundo material pierde una cantidad sustancial de sus cationes orgánicos.

10

15

20

Por consiguiente el artículo de McAtee muestra que es desventajosa la presencia de iones calcio o magnesio en un mineral de arcilla que ha de emplearse como material de partida para la preparación de materiales orgánicos.

25

425340

30



nófilos.

Existe alguna dificultad de intercambiar iones calcio por iones sodio, así como convertir un mineral de arcilla que contiene calcio en la forma de sodio homoióni
5 ca considerada hasta ahora como conveniente. Uno de los métodos más eficaces de proporcionar tal cambio iónico es por empleo de resinas de cambio iónico. Dicho método alcan
10 zaría sustancialmente la sustitución completa de los cationes calcio por cationes sodio pero es caro para emplear se a escala comercial. El cambio iónico puede llevarse a
15 cabo más económicamente por contacto del mineral de arcilla con un compuesto inorgánico que contiene iones sodio combinados con aniones que forman compuestos insolubles con los iones calcio intercambiables del mineral de arci
20 lla tal como carbonato de sodio, pero en la práctica este método no es capaz de producir un derivado organófilo sa tisfactorio a partir del producto que contiene sodio re-
sultante. Por estas razones hasta ahora no ha sido posi- ble, sin embargo utilizar a escala comercial práctica un mineral de arcilla que contenga una proporción sustancial
de cationes calcio como material de partida para un deri- vado de mineral de arcilla organófilo.

El presente invento se refiere al empleo de mi
nerales de arcilla que contienen una cantidad sustancial
25 de iones calcio, por ejemplo una proporción principal de

425340



5 cationes intercambiables, como materiales de partida en la producción de derivados minerales de arcilla organófilos. De acuerdo con otro aspecto el invento consiste en el empleo de compuestos de magnesio, en contraste con las enseñanzas de McAtee, en unión con compuestos de sodio en el tratamiento de dichos materiales de partida así como hacerlos adecuados para empleo en la fabricación de derivados organófilos.

10 Por lo tanto el presente invento proporciona un procedimiento para la producción de un derivado mineral de arcilla organófilo que comprende tomar un mineral de arcilla, que contiene cationes calcio como proporción principal de cationes intercambiables en el mineral de arcilla, tratarlo en presencia de agua con uno o más com-
15 puestos inorgánicos que contienen cationes sodio y aniones que forman sales insolubles con calcio, y una cantidad secundaria adecuada de uno o más compuestos alcalinos de magnesio, para cambiar los cationes sodio y magnesio por cationes calcio del mineral de arcilla, y tratar el
20 mineral de arcilla con los iones intercambiados con uno o más compuestos de onio para cambiar los cationes onio por dichos cationes sodio y magnesio y dejar los cationes calcio.

25 Una cantidad secundaria adecuada del compuesto alcalino de magnesio que puede emplearse en la práctica

425340



de este invento dependerá de la realización particular del invento que se lleve a la práctica. La cantidad será generalmente inferior al 5% y al menos 0,2% basada en el peso del mineral de arcilla. Preferiblemente la cantidad de compuesto de magnesio empleada es de 0,5 a 3% basada en el peso seco del mineral de arcilla.

La cantidad de compuesto que contiene cationes sodio es preferiblemente del 4% al 10% basado en el peso seco del mineral de arcilla. Preferiblemente el compuesto que contiene cationes sodio es carbonato de sodio y el compuesto alcalino de magnesio es óxido de magnesio, carbonato de magnesio o hidróxido de magnesio. La cantidad del compuesto de onio es preferiblemente al menos equivalente a la capacidad de cambio catiónico del mineral de arcilla por ejemplo hasta 20% en exceso de la capacidad de cambio catiónico del mineral de arcilla.

Preferiblemente el compuesto de onio es un compuesto orgánico de amonio adecuado. Preferiblemente el compuesto de amonio tiene al menos un radical orgánico que tiene una cadena de carbono de al menos 10 en particular preferiblemente al menos 18, incluso por ejemplo hasta 30, 40 o 50 átomos de carbono. La razón para tal preferencia no está relacionada con la facilidad de intercambio del catión amonio en el mineral de arcilla que no está afectado por la composición precisa del catión amo-

425340



nio que ha de ser intercambiado, pero está relacionada con la eficacia del derivado de mineral de arcilla organófilo resultante empleándose en grasas y como medios.

5 Los compuestos de amonio pueden proceder de las clases de compuestos que incluyen las sales (incluyendo sales cuaternarias) de aminas primarias, secundarias y terciarias, incluyendo mono-, di-, tri- y poliaminas, aminas alifáticas, aromáticas, cíclicas y heterocíclicas y sus derivados sustituidos. Los compuestos
10 mono o polivalentes que tienen particular valor en la práctica del presente invento son las "Ethomeens" (Armour and Company). Estos compuestos pueden considerarse como aminas terciarias que tienen un único grupo alcohol y dos grupos de polioxietileno unidos al átomo de nitrógeno. Igualmente son también de importancia los llamados
15 "Ethoduomeens" (Armour and Company).

Ejemplos específicos de cationes amonio de compuestos orgánicos adecuados son dimetil-dioctadecil-amonio, trimetil-octadecil-amonio, octadecil-amonio, dioctadecil-morfolinio, 1-propil-2-octadecil-imidazolinio,
20 bis-(-2-hidroxietil)octadecil-amonio y dimetil-bencil-lauril-amonio. Pueden emplearse solos o combinados.

Un mineral de arcilla adecuado para empleo en este invento es la montmorillonita de calcio. Este mineral es ampliamente asequible. Preferiblemente el mineral
25

425340



de arcilla tiene una capacidad de cambio de catión de 0,7 a 1,1 me/g.

5 Al llevar a cabo el procedimiento del presente invento es importante conseguir el contacto íntimo entre el mineral de arcilla y el compuesto o compuestos que contienen sodio y magnesio empleados y para esto es necesaria la presencia de agua. El mineral de arcilla se trata convenientemente en forma de un terrón húmedo, con el compuesto o compuestos que proporcionan cationes sodio y magnesio. Preferiblemente el mineral de arcilla tratado contiene de 28 a 40% en peso de agua. Preferiblemente el contacto íntimo se alcanza mezclando primero el mineral de arcilla con el compuesto o compuestos que proporcionan cationes sodio y magnesio y extruyendo luego la mezcla. El mineral de arcilla se seca luego ventajosamente a una temperatura que no sobrepase 400°C hasta un contenido de agua del 4% al 22%.

15 El derivado de mineral de arcilla resultante puede tratarse con el compuesto de onio en forma de una dispersión del derivado de mineral de arcilla en agua, preferiblemente a una concentración del 1% al 12%. El mineral de arcilla puede dispersarse, por ejemplo, mezclando la suspensión, a elevado cizallamiento, durante un tiempo suficiente para reducir su tamaño de partícula a otro más pequeño que 2 micras de diámetro de Stokes equivalente me

425340

30



5 dio. La dispersión del mineral de arcilla puede realizar
se a temperatura ambiente. El compuesto o compuestos de
onio también pueden ser dispersados en agua a, por ejem-
plo una concentración de 1 a 6% y luego pueden mezclarse
10 las dos dispersiones. Preferiblemente las dos dispersio-
nes se mezclan a una temperatura elevada, por ejemplo, de
60 a 100°C y se mantienen a una temperatura elevada duran-
te un período de tiempo suficiente para permitir que ten-
ga lugar el intercambio iónico. Preferiblemente las dos
15 suspensiones se agitan durante 5 a 30 minutos después de
la mezcla. Después el derivado mineral de arcilla orga-
nófilo que resulta del intercambio iónico con el compue-
to de onio se filtra preferiblemente y, lava para separar
lo de los cationes inorgánicos intercambiables de la ar-
20 cilla y el anión del compuesto de onio empleado. El deri-
vado mineral de arcilla se seca luego preferiblemente,
por ejemplo, hasta un contenido de agua de 2 a 3%. Está
entonces en condiciones para incorporación en medios or-
gánicos.

20 Los productos organófilos de este invento son
adecuados para empleo en sistemas disolventes orgánicos
tal como trementina mineral y suobjeto es espesar el sis-
tema. Son útiles, en particular, en sistemas de pintura.

25 Cuando el disolvente orgánico es o contiene una
cantidad sustancial de disolvente polar tal como, por ejem

425340

30



5 plo, etanol, es particularmente ventajoso el efecto de los derivados minerales de arcilla organófilos. Cuando el derivado organófilo ha de ser empleado en un medio que no contiene un disolvente polar, el derivado organófilo se trata preferiblemente con dicho disolvente. Una cantidad adecuada es de 0,5 a 1,0 g/g del derivado mineral de arcilla organófilo seco.

10 Con objeto de que el invento pueda ser más fácilmente comprendido a continuación se describirán específicamente ejemplos del mismo. También se describirán específicamente ciertos ejemplos que no están de acuerdo con el invento para fines de comparación. Los Ejemplos 3-9 están de acuerdo con el invento y los Ejemplos 1 y 2 no están de acuerdo con el invento y se insertan con fines comparativos.

15 El procedimiento siguiente se empleó al llevar a cabo todos los ejemplos.

20 El mineral de arcilla, en forma de un terrón húmedo, de 34-36% en peso de humedad, fue extruído cuando el ejemplo particular requería la presencia de uno o más de carbonato de sodio y óxido de magnesio, con el 9% del terrón de carbonato de sodio basado en el peso seco y/o el 2% del terrón de óxido de magnesio basado en el peso seco (Taycrest T3 fabricado por Taycrest Company Limited, "TAYCREST" es una marca registrada). La mezcla de terro-
25 nes extruída (o el terrón propiamente dicho, cuando es

425340



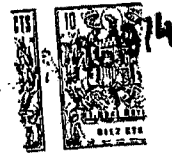
necesario), se secó y molió. El producto molido resul-
tante se dispersó en agua hasta 4% en peso mezclándolo
bajo condiciones de elevado cizallamiento durante 15 mi-
nutos con agua destilada a temperatura ambiente. La dis-
persión se calentó a 80°C. Una pasta de cloruro de dime-
til-dioctadecil-amonio en isopropanol a una concentra-
ción del 75%, que está disponible bajo la Marca Registra-
da "ARQUAD 2HT", se dispersó en agua destilada a una con-
centración del 6% en peso y se calentó a 80°C-90°C.

Las dos dispersiones se mezclaron en proporció-
nes para dar la cantidad requerida de catión amonio orgá-
nico indicado, y se agitó a 80°C durante 10 minutos. El
producto sólido resultante se filtró y lavó sobre el
filtro con agua destilada hasta quedar exenta de cloru-
ro. La torta de filtración se secó a 80°C hasta 2 a 3%
de agua como mostraron los análisis termogravimétricos.

El producto organófilo resultante se mezcló con
una mezcla de trementina mineral y alcohol etílico. Se
emplearon muestras de 6 g de producto organófilo y la
cantidad de trementina mineral y alcohol etílico fue de
68 g por muestra, variando la cantidad de alcohol etíli-
co como se indica en la Tabla I.

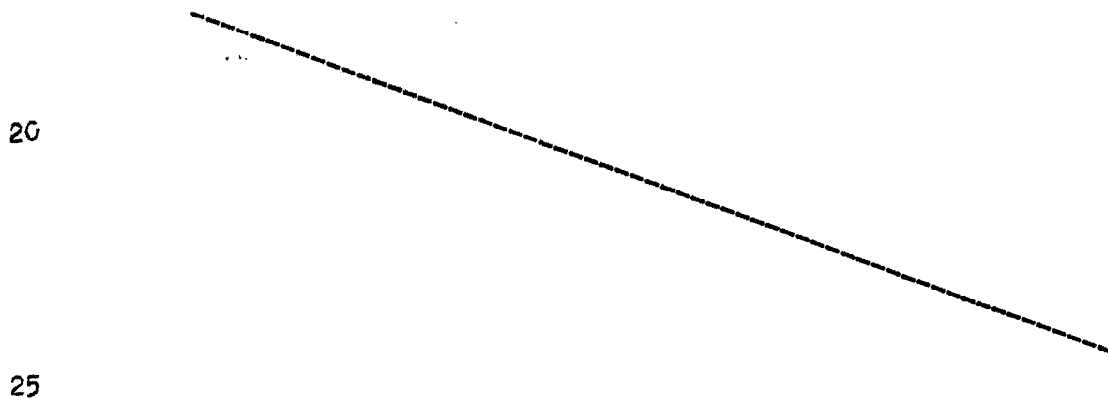
La mezcla se realizó primero por adición de la
trementina mineral, mezclando durante 5 minutos bajo con-
diciones de elevado cizallamiento añadiendo el alcohol

425340



5 etílico y mezclando adicionalmente bajo condiciones de
elevado cizallamiento durante 1 minuto. Algunas de las
muestras fueron ensayadas empleando inmediatamente un
micropenetrómetro cónico de 15,8 g de peso y un ángu-
lo sólido de 90°. Todas las muestras se pasaron luego
dos veces a través de un molino de triple rodillo y se
ensayaron con el penetrómetro cónico. Los resultados
están expresados en 10^{-4} metros de penetración. Como
10 guía un valor de penetración de 200-350 indica una gra-
sa blanda similar a un cuerpo de consistencia derrama-
ble, un valor de 50-200 un cuerpo similar en consisten-
cia al betún, y un valor inferior a 50 un cuerpo seme-
jante a una grasa espesa.

15 Los resultados de estos ensayos se recogen en
la Tabla I, que incluye también algunos detalles de las
condiciones empleadas al llevar a cabo los diversos
ejemplos.



425340



Tabla I

Ej. No	Tipo de arcilla montmorillonita de calcio	Extruido con % en peso de		Contenido de catión intercambiable del producto extruido seco me/100 g			
		Na ₂ CO ₃	MgO	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺
5	1 Arcilla azul de Surrey	-	-	6	84	5	89
10	2 Arcilla azul de Surrey	9%	-	91			4
	3 Arcilla azul de Surrey	9%	2%	79			16
	4 Arcilla azul de Surrey	9%	2%	79			16
15	5 Arcilla azul de Surrey	9%	2%	87			8
	6 Arcilla azul de Surrey	9%	2%	87			8
20	7 Arcilla de Kent	9%	1,5%	78			10
	8 Arcilla de Kent	9%	1,5%	78			10
	9 Arcilla de Kent	9%	1,5%	78			10
25							

425340



Tabla I (Cont.)

Ej. Nº	Cación de amonio orgánico en me/g de mineral de ar cilla seco inter cambiado	C ₂ H ₅ OH en g/g de deri vado de arcilla (seco)	Valor de penetra- ción 10 ⁻⁴ m	
			antes del molido con 3 rodi- llos	después del mo- lido con 3 rodillos
5				
1	0,85	0,33	∞	∞
2	0,85	0,33	395	145
10				
3	0,85	0,33	349	86
4	0,85	1,00		57,5
5	0,85	0,33		73
6	0,85	1,00		60
15				
7	0,70	0,33		77
8	0,70	0,66		47
9	0,70	1,00		31
20				

25

26.4.74

425340

30



Sorprendentemente los productos de este invento aunque basados en la montmorillonita de calcio que se encuentra en forma natural pueden ser comparados con los productos basados en la bentonita de sodio. Un producto organófilo basado en la bentonita de sodio (bentonita de Wyoming) disponible con la marca registrada de Volclay pero hecho de otra manera, como se describe en los ejemplos, que contiene 0,70 me de catión de amonio orgánico/g de mineral de arcilla y completado hasta incluir 0,33 g de alcohol etílico/g de mineral de arcilla, dió al ensayarlo un valor de penetración de 34 después de molido con 3 rodillos, y un producto organófilo comercial disponible con la marca registrada de Bentone 34, también basado en la bentonita de sodio dió unos resultados en el ensayo con penetrómetro equivalentes a los del producto derivado Volclay.

Hay una correlación entre las propiedades reológicas de una suspensión de la arcilla en agua antes de ser tratada con el compuesto de onio, y la inclusión de un compuesto de magnesio y es posible que el efecto del compuesto de magnesio al aumentar el grado de dispersión de la arcilla, como se muestra por las propiedades reológicas mejoradas de la suspensión, sea responsable de la mejora en la eficacia del producto organófilo. Esto es una teoría y el invento descrito y reivindicado en esta memoria no está limitado por ella. La Tabla II de

425340

30 A



la viscosidad plástica de una suspensión al 6% de mineral de arcilla, después de extrusión, si se lleva a cabo y secado, pero antes del tratamiento con el compuesto de amonio.

5 La viscosidad plástica se midió en un cono Ferranti-Schirley y Viscosímetro de Placa y se expresó en centipoises.

Tabla II

10

<u>Ej. Nº</u>	<u>Viscosidad plástica</u>
1	1
2	4
3	8
4	8
5	10
6	10
7	10
8	10
9	10

15

20

Los resultados parecen indicar en una extensión limitada, una inter-relación entre las propiedades reológicas del mineral de arcilla y el empleo de los compuestos de magnesio.

25

425340.

30 A



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 17 de Abril de 1973, bajo el número 18498, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la obtención de un derivado mineral de arcilla organófilo que comprende tomar un mineral de arcilla, que contiene cationes calcio en una proporción principal de cationes intercambiables en el mineral de arcilla, tratarlo en presencia de agua con uno o más compuestos inorgánicos que contienen cationes sodio y aniones que forman sales insolubles con calcio y una cantidad secundaria adecuada de uno o más compuestos

20

25

26.4.74

425340

30 ABR.



5 alcalinos de magnesio, cambiar los cationes sodio y magnesio por cationes calcio del mineral de arcilla, y tratar el mineral de arcilla con iones intercambiados con uno o más compuestos de onio para cambiar los cationes onio por dichos cationes sodio, magnesio y dejar los cationes calcio.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el mineral de arcilla es montmorillonita de calcio.

10 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en donde el compuesto que contiene cationes sodio es carbonato de sodio.

15 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto alcalino de magnesio es óxido de magnesio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el mineral de arcilla se trata con 4% a 10% de los compuestos que contienen cationes sodio, basado en el peso seco de los mismos.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el mineral de arcilla se trata con 0,5 a 3,0% de compuesto de magnesio, basado en el peso seco de los mismos.

26.4.74

425340



7a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el mineral de arcilla está en forma de un terrón húmedo que contiene de 28% a 40% en peso de agua.

5

8a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el mineral de arcilla se trata con el compuesto que contiene cationes so dio, y se extruye el compuesto alcalino de magnesio mezclado con dichos compuestos.

10

9a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de onio es un compuesto de amonio.

15

10a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de onio está en una cantidad al menos equivalente a la capacidad de cambio catiónico del mineral de arcilla.

20

11a.- Un procedimiento para la obtención de un derivado mineral de arcilla organófilo.

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

25

26.4.74

- 19 -

pey



30

425340

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

Madrid, 30 ABR. 1974

5

P.A. Oscar de Elizaburu
Per Elizaburu *Arte*

10

15

20

25

26.4.74
EBL.

peg