

PATENTE DE INVENCION
=====

ICI CASE MD. 26798-SPAIN.

434725

Int. Cl.² C01B; C01F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CARBONATO CALCICO

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
británica, residente en Imperial Chemical
House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con la producción
de carbonato cálcico y en especial con la producción de
carbonato cálcico precipitado útil como carga en pintura,
plásticos y caucho.

5

Según un procedimiento convencional de carbona-

tación, una suspensión de hidróxido cálcico, conocida como "leche de cal", y que contiene normalmente de 30 a 250 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /litro, se calienta a unos 25°C y se agita vigorosamente mientras se pasa por la mezcla dióxido de carbono. El pH de la mezcla de reacción es inicialmente de 12 aproximadamente y permanece así hasta que la neutralización alcanza su término. Se observa una caída del pH hasta cerca de su neutralidad y normalmente la carbonación se detiene a un pH aproximado de 8-10.

El producto es entonces "envejecido" por calentamiento a unos 80-90°C para mejorar la uniformidad del tamaño cristalino y, durante este periodo, el pH sube hacia 11-12. Es entonces usual iniciar de nuevo la carbonación para llevar la suspensión de nuevo a un pH de 7-8 antes de la filtración del producto y del secado. Después de la segunda etapa de carbonación y antes de la filtración del producto, se añade normalmente un ácido graso de cadena larga, o una sal del mismo, para reducir la agregación de pequeñas partículas de carbonato cálcico. Esto asegura que el producto resultante de carbonato cálcico se disperse fácilmente en los medios empleados para su uso final, por ejemplo caucho o plástico.

Los ácidos grasos de cadena larga más adecuados contienen de 12 a 20 átomos de carbono y normalmente se utiliza el ácido esteárico (a veces utilizado en forma de la sal amónica). Estos ácidos grasos de cadena larga y sus sales son relativamente costosos en comparación con el coste de otras materias primas utilizadas en la preparación del carbonato cálcico y, de hecho, constituye una proporción apreciable del coste total de materias primas.

Se ha encontrado que la totalidad o una parte del

ácido graso de cadena larga o sal del mismo, se puede reemplazar por otros materiales sin afectar de modo adverso al producto final de carbonato cálcico.

5 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de carbonato cálcico, que comprende carbonatar una suspensión acuosa de hidróxido cálcico y añadir, después de la etapa de nucleación primaria del carbonato cálcico, un agente formador de complejos para los iones calcio.

10 Por el término "carbonatación" aquí empleado, se quiere dar a entender el tratamiento con dióxido de carbono. El dióxido de carbono se puede emplear sin estar mezclado con otros gases o el gas de carbonatación puede ser dióxido de carbono en mezcla con un gas diluyente, por ejemplo aire o nitrógeno.

15 La suspensión acuosa de hidróxido cálcico se obtiene convenientemente apagando cal viva (obtenida, por ejemplo, mediante calcinación de caliza natural) con agua. Alternativamente, la suspensión acuosa de hidróxido cálcico se puede obtener haciendo reaccionar una solución acuosa que contiene iones calcio con una solución acuosa que contiene iones hidróxido, por ejemplo haciendo reaccionar una solución acuosa de cloruro cálcico con hidróxido sódico.

20 La suspensión acuosa de hidróxido cálcico puede contener impurezas derivadas de las materias primas empleadas en su preparación. Impurezas típicas incluyen sales de magnesio, silicato y aluminato.

25 Por el término "etapa de nucleación primaria" se quiere dar a entender la etapa durante la carbonación de la suspensión acuosa del hidróxido cálcico en la cual ocurre primeramente la nucleación espontánea de carbonato cálcico. Este

30

término excluye las etapas anteriores de la carbonación bien cuando no existe precipitación de carbonato cálcico o bien cuando la precipitación de carbonato cálcico ocurre sobre núcleos de carbonato cálcico u otro material sólido ya presente en la suspensión acuosa de hidróxido cálcico. El comienzo de la "etapa de nucleación primaria" viene acompañado generalmente por un rápido incremento en la velocidad de precipitación (en términos de peso por unidad de tiempo) del carbonato cálcico.

La adición de agentes formadores de complejos para los iones calcio antes de la "etapa de nucleación primaria", proporciona un producto de carbonato cálcico de un tamaño de partícula indeseablemente bajo (por ejemplo 0,05 micras o menos) y un elevado contenido en agregados.

El agente formador de complejos se añade preferiblemente después de haberse realizado la precipitación total del carbonato cálcico. De este modo, cuando se utiliza un procedimiento de carbonación convencional que comprende una primera etapa de carbonación, una etapa de envejecimiento y una segunda etapa de carbonación (como anteriormente se ha descrito), el agente formador de complejos se añade preferiblemente durante la primera etapa de carbonación y especialmente hacia el final de la misma. Sin embargo, se puede añadir durante el posterior periodo de envejecimiento o en la segunda etapa de carbonación.

El agente formador de complejos es con preferencia estable bajo las condiciones de la carbonación, es decir es con preferencia química y termicamente estable durante la carbonación y en las condiciones asociadas normalmente con dicha carbonación, por ejemplo durante la etapa de envejecimien-

to.

Agentes formadores de complejos, adecuados, que pueden emplearse en el proceso de la invención, incluyen los ácidos hidroxicarboxílicos, especialmente ácidos hidroxipolycarboxílicos (por ejemplo, ácido cítrico y ácido málico) o ácido polihidroxicarboxílico (por ejemplo, ácido glucónico, ácido tartárico o ácido 3,4-dihidroxibenzóico) o precursores de dichos hidroxiaácidos, tales como las correspondientes lactonas (por ejemplo, gluconolactona); oxiácidos, por ejemplo ácido oxidiacético; ácidos policarboxílicos, por ejemplo ácido ftálico; monosacáridos y polisacáridos, por ejemplo glucosa y sucrosa; alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo sorbitol; ácidos hidroxisulfónicos, por ejemplo ácido 4,5-dihidroxi-1,3-disulfónico; ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo ácido etilendiaminatetracético, ácido aminotriacético (ácido nitrilotriacético) y ácido aminodiacético (ácido iminodiacético); y polifosfatos, por ejemplo hexametafosfato de sodio. Debe entenderse que los ácidos anteriormente indicados pueden estar presentes como los ácidos libres o como sales solubles, por ejemplo sales de metales alcalinos o de amonio; si se desea, se pueden usar mezclas de agentes formadores de complejos.

La proporción de agente formador de complejos variará dentro de amplios límites en función de la eficacia del agente particular usado, pero en general será del orden de 0,001 a 5 % en peso, basado en el peso de carbonato cálcico producido. Por ejemplo, cuando se emplea ácido cítrico como agente formador de complejos, la gama preferida es de 0,03 a 0,2 % en peso, basado en el peso del carbonato cálcico.

La cantidad necesaria de agente formador de complejos se puede añadir como una sola carga o puede añadirse a interva-

los en forma de cierto número de cargas separadas, más pequeñas.

5 El agente formador de complejos se puede emplear en combinación con un ácido graso de cadena larga o una sal del mismo, por ejemplo un ácido graso de cadena larga o una sal del mismo, conteniendo de 12 a 20 átomos de carbono, especialmente ácido esteárico o estearato amónico. Cuando se emplea en combinación con dicho ácido graso de cadena larga o sal del mismo, es preferible añadir el agente formador de complejos antes de adicionar el ácido graso o su sal. Preferiblemente, 10 el ácido graso o su sal se añade después de la etapa final de carbonación.

15 Cuando se utilizan tanto el agente formador de complejos como la sal de ácido graso o el ácido graso, la proporción en peso de ácido graso o su sal (basado en el peso del carbonato cálcico producido) puede variar en una amplia gama, por ejemplo en la gama de 0,001 a 3 %, pero preferiblemente en la gama de 0,1 a 2 % y especialmente en la gama de 0,5 a 1 %.

20 La concentración de hidróxido cálcico en la "leche de cal" que ha de ser carbonatada, puede variar entre amplios límites. Se prefieren las concentraciones de hidróxido cálcico que caen dentro de la gama más generalmente empleada en los procesos convencionales de carbonación (por ejemplo, 100 a 25 150 gramos/litro), pero el proceso de la invención se puede usar también con concentraciones de hidróxido cálcico, por ejemplo, del orden de 30 a 250 gramos/litro.

Si se desea, se pueden usar concentraciones de hidróxido cálcico superiores o inferiores.

30 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos,

en los cuales las proporciones de agente formador de complejos y de ácido esteárico (cuando está presente) se indican en peso, con respecto al peso del carbonato cálcico precipitado.

EJEMPLO 1

5 Se calienta a 25°C, 6,75 litros de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico, conteniendo 130 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /litro. La suspensión se agita vigorosamente y se hace reaccionar con una mezcla de aire y dióxido de carbono, siendo sus velocidades de flujo individuales de 7,6 litros/minuto, en condiciones normales, y de 4,9 litros/minuto, en condiciones normales, respectivamente. Después de 10 minutos (después de la "etapa de nucleación primaria"), se añade 0,2 % de ácido cítrico. La carbonación de la suspensión se detiene después de 50 minutos más, aproximadamente, una vez que la mezcla de reacción es ácida a un indicador de fenolftaleína. La mezcla se calienta entonces lentamente a 85°C durante un periodo de unos 20 minutos y se deja envejecer, con agitación continua, a 85°C durante 30 minutos. Se inicia de nuevo la carbonación a velocidades mucho más bajas, de 0,38 litros/minuto, en condiciones normales, de aire, y de 0,24 litros/minuto, en condiciones normales, de dióxido de carbono. La temperatura se mantiene a 85°C y después de 20 a 40 minutos, la alcalinidad restante se neutraliza esencialmente, descendiendo el pH del lote a un valor inferior a 8. En esta etapa, se añade 0,8 % de ácido esteárico en solución amoniacal y la mezcla se agita a 85°C durante unas 3 horas. La suspensión se filtra y la torta del filtro se extruye a través de agujeros de 8 mm de diámetro para producir "gránulos" adecuados para su secado en una bandeja de tela metálica. Los extruidos se secan en un horno durante la noche a 130°C, sobre una bandeja de tela metálica.

10

15

20

25

30

La dureza de los gránulos se mide colocando pesos sobre dichos gránulos hasta aplastarlos.

Una elevada dureza de los gránulos resulta indeseable puesto que tales gránulos son difíciles de molturar satisfactoriamente en la formación de un polvo para su ulterior dispersión en, por ejemplo, pinturas, plásticos y caucho. La muestra se moltura entonces en un molino de martillos, para que las propiedades del polvo (por ejemplo, la textura) pueda ser evaluada y medido el tamaño de partícula final del producto. La textura del producto se expresa convenientemente en términos de "entereza" o "blandura" del polvo. Un polvo "entero" es uno en el cual pueden detectarse partículas duras frotando el polvo entre los dedos y que deja un residuo significativo tras el tamizado; un polvo "blando" es uno en el cual no se pueden detectar partículas duras por el tacto y que no da lugar a residuo alguno tras su tamización. Un polvo "blando" se dispersa más fácilmente en, por ejemplo, pinturas, plástico y caucho, que un polvo "entero".

El producto obtenido, en base a los ensayos anteriores, tenía una dureza de gránulos de 366 (unidades arbitrarias). Para una mejor comparación de los resultados, este valor se puede convertir en una "dureza de gránulos relativa" definida como la dureza de los gránulos (unidades arbitrarias) del producto dividido por la dureza de los gránulos (unidades arbitrarias) de gránulos obtenidos mediante un proceso convencional usando la misma suspensión acuosa de hidróxido cálcico, pero con 2,6 % de ácido esteárico en solución amoniacal y en ausencia de agente formador de complejos (es decir, el procedimiento de la comparación 3 que se indica más abajo). Esta "dureza de gránulos relativa" toma en cuenta las variaciones de

las propiedades físicas de la suspensión de hidróxido cálcico usada como material de partida. La "dureza de gránulos relativa" del producto del ejemplo 1, fue de 0,72. El tamaño de partícula final del producto era de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

Comparación 1

Con fines comparativos, se repite el procedimiento del ejemplo 1 sin la adición de ácido cítrico. El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 1.027, un tamaño de partículas final de 0,08 micras y poseía una textura "entera".

Comparación 2

Con fines comparativos, se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el ácido cítrico se añade a la suspensión de hidróxido cálcico antes de carbonatarse. Como en el ejemplo 1, se utilizan 0,2 % de ácido cítrico y 0,8 % de ácido esteárico en solución amoniacal. El producto obtenido tiene una dureza de gránulos de 1.284, un tamaño de partículas final de 0,05 micras y posee una textura muy entera.

Comparación 3

Con fines comparativos, se repite el procedimiento del ejemplo 1, bajo condiciones en las cuales no se añade ácido cítrico pero se utiliza 2,6 % de ácido esteárico (una proporción convencional) en solución amoniacal. El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 544, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

EJEMPLO 2

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 1, excepto que el ácido cítrico se añade a la suspensión inmediatamente después del final de la primera etapa de carbonación. Se añade 0,03 % de ácido cítrico.

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 516, un tamaño de partículas final de 0,08 micras y poseía una textura claramente blanda.

EJEMPLO 3

5 Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2 usando 0,1 % de ácido cítrico.

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 481, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

10 EJEMPLO 4

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2 usando 0,2 % de ácido cítrico.

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 448, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

15 EJEMPLO 5

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 1 excepto que el ácido cítrico se añade a la suspensión inmediatamente después de completarse la segunda etapa de carbonación y 10 minutos antes de la adición del ácido esteárico amoniacal. Se añade 0,2 % de ácido cítrico.

20 El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 1.144, un tamaño de partículas final de 0,08 micras y poseía una textura claramente blanda con una pequeña proporción de textura entera.

25 EJEMPLO 6

Se repite la carbonación del ejemplo 5 usando 0,5 % de ácido cítrico.

30 El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 606, un tamaño de partículas final de 0,08 micras y poseía una

textura claramente blanda.

EJEMPLO 7

5 Se repite la carbonación del ejemplo 4 añadiéndose
0,2 % de ácido cítrico a la suspensión inmediatamente después
del final de la primera etapa de carbonación, pero sin la adi-
ción de ácido esteárico amoniacal después de la segunda etapa
de carbonación. Los extruidos obtenidos por extrusión de la
torta del filtro y secado, no permanecieron suficientemente
separados para que pudiera realizarse un ensayo de la dureza
de gránulos. El producto tenía un tamaño de partícula final
10 de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

Comparación 4

15 Con fines comparativos, se repite el procedimiento
del ejemplo 7 sin la adición de ácido cítrico. El producto
obtenido tenía una dureza de gránulos de 1.544, un tamaño de
partículas final de 0,08 micras y poseía una textura muy en-
tera.

EJEMPLO 8

20 Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2,
excepto que se añade 0,3 % de ácido DL-málico a la suspensión
inmediatamente después del final de la primera etapa de car-
bonación.

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos
de 216, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía
una textura blanda.

25 EJEMPLO 9

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2
utilizando 0,3 % de D(+) glucosa.

30 El producto obtenido tenía una dureza de gránulos
de 348, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía

una textura blanda.

EJEMPLO 10

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,3 % de 1,5-gluconolactona.

5

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 221, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

EJEMPLO 11

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,1 % de la sal disódica de ácido étilendiaminatetracético.

10

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 216, un tamaño de partículas final de 0,06 micras y poseía una textura muy blanda.

EJEMPLO 12

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,1 % de la sal amónica de ácido aminotriacético.

15

El producto obtenido tenía una dureza de gránulos de 121, un tamaño de partículas final de 0,06 micras y poseía una textura muy blanda.

20

EJEMPLO 13

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,3 % de ácido tartárico.

El producto tenía una "dureza de gránulos relativa" de 0,35, un tamaño de partículas final de 0,05 micras y poseía una textura blanda.

25

EJEMPLO 14

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,3 % de ácido 3,4-dihidroxibenzóico.

30

El producto tenía una "dureza de gránulos relativa"

de 0,52, un tamaño de partículas final de 0,06 micras y poseía una textura blanda.

EJEMPLO 15

5 Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 1 % de sucrosa.

El producto tenía una "dureza de gránulos relativa" de 0,56, un tamaño de partículas final de 0,08 micras y poseía una textura blanda.

EJEMPLO 16

10 Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,1 % de ácido iminodiacético.

El producto tenía una "dureza de gránulos relativa" de 0,77, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

EJEMPLO 17

15 Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,6 % de ácido malónico.

20 El producto tenía una "dureza de gránulos relativa" de 0,56, un tamaño de partículas final de 0,06 micras y poseía una textura blanda.

EJEMPLO 18

Se repite la carbonación descrita en el ejemplo 2, usando 0,1 % de hexametáfosfato sódico.

25 El producto tenía una "dureza de gránulos relativa" de 0,73, un tamaño de partículas final de 0,07 micras y poseía una textura blanda.

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 6686/74 de 14 de febrero de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CARBONATO CALCICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de carbonato cálcico, caracterizado porque comprende carbonatar una suspensión acuosa de hidróxido cálcico y añadir, después de la etapa de nucleación primaria del carbonato cálcico, un agente formador de complejos para los iones calcio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente formador de complejos se añade durante una primera etapa de carbonación.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se añade un ácido graso de cadena larga o una sal del mismo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se añade ácido esteárico o estearato amónico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el ácido graso de cadena larga o sal del mismo, se añade después de una etapa final de carbonación.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque la proporción en peso de ácido graso o sal del mismo, basado en el peso de carbonato cálcico producido, es de 0,001 a 3 %.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac-

terizado porque la proporción en peso de ácido graso o sal del mismo, basado en el peso de carbonato cálcico producido, es de 0,5 a 1 %.

5

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente formador de complejos es un ácido hidróxi policarboxílico.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el ácido hidróxi policarboxílico es ácido cítrico.

10

10.- Procedimiento para la producción de carbonato cálcico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 25 JUN. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MOUET
P. p. Firmados L. Goeta Ferrández

