

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	486.618	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	5-12-79	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 52 673.0	6 de diciembre de 1.978	Rep.Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09C 11/42	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PIGMENTO DE ARCILLA.

CADUCADO

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Robert Endres., Heinz Drave., Manfred Mansmann., Lothar Puppe

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Los pigmentos de arcillas recocidas, especialmente las caolinas, que se emplean en la industria del papel, se han descrito, por ejemplo, en la patente inglesa 1 441 652. La caolina desestructurada a temperaturas entre 700 hasta 1000°C muestra, debido a su constitución ampliamente amorfa y la finura de las partículas, buenas propiedades en los recubrimientos de papel preparados de ellas con una superficie especialmente lisa y mejor imprimibilidad en comparación con, por ejemplo, las caolinas sin recocer ó no totalmente desestructuradas. Según Jour. Amer. Soc. 35, 205 (1955) se denominan los productos del recocido de la caolina que se obtienen hasta 950°C como metacaolina. A temperaturas superiores a 980°C se forma de la metacaolina amorfa una masa espinel, que a temperaturas aún más elevadas se transforma en mulita y cristobalita.

Para el empleo de pigmentos de arcilla calcinados en la industria del papel resultan indeseables estas fases de temperatura alta, yá que aumenta grandemente en especial la abrasividad del pigmento, lo que repercute desventajosamente en la duración de vida de los grupos empleados.

Por lo tanto se pueden emplear para el enjuiciamiento cualitativo de los pigmentos en relación con lo presente el análisis de rayos X y el ensayo de abrasividad. Un pigmento ideal en éste sentido debe mostrar por lo tanto el diagrama de rayos X de la metacaolina sin espinel, mulita y cristobalita, y tener una abrasividad lo más reducida posible. Bajo abrasividad se ha de entender la abrasión de olas de acero que se produce por la dispersión del pigmento en un molino de bolas vibratorio y que se determina gravimetricamente (determinación según S. Keifer y A. Wingen, Farbe und Lack, 79. Año 9, pags. 866 hasta 873, 1973).

Otra exigencia importante es el color. Las metacaolinas para, por ejemplo, los recubrimientos de papel, deberán tener

luminosidad L superior a aproximadamente 90 y un amarilleamiento lo más reducido posible. La expresión "color" en relación con esto, significa la luminosidad L y el amarilleamiento b del pigmento de arcilla calcinado según el sistema de medición de color de la firma Hunter, Fairfax, Virginia, USA, donde L y b se determinan por medio del instrumento de medición de color D 25 D 2 P de ésta compañía con un ángulo de medición de $8^{\circ}/0^{\circ}$ bajo una iluminación C standard.

En la patente US 3 941 872 se describe un procedimiento según el cual la caolina se deshidrata y en una primera etapa de procedimiento se calcina bajo condiciones reductoras a unos 870°C y en una segunda etapa se recuece en forma oxidante entre 870 h 1150°C .

El cometido de la presente invención es la puesta a disposición de un procedimiento en el que en una etapa de procedimiento se obtengan pigmentos lo más claros posible con reducido amarilleamiento en un margen de temperatura en el que la metacaolina sea estable y por lo tanto, también reducida la abrasividad.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de un pigmento de arcilla por recocido de arcilla que se caracteriza porque la arcilla se calcina en presencia de haluros y/o de halógenos sin colorear a temperaturas entre 700 y 950°C .

Una realización ventajosa de la invención consiste en realizar la calcinación bajo condiciones reductoras y, en caso dado, en presencia de compuestos alcalinos.

El procedimiento de la presente invención no está limitado a una arcilla en particular, preferentemente se emplean sin embargo, arcillas con un contenido en caolinita superior a un 90 % en peso, no debiendo superar el contenido en hierro preferentemente 5000 ppm. Según el procedimiento de la presente invención es especialmente ventajoso seleccionar la temperatura en el recocido lo más alta

posible dentro del margen indicado. Si caolina se calienta, por ejemplo, durante 5 minutos hasta 2 horas a temperaturas entre 700 y 950°C, empleandose ventajosamente para las temperaturas más bajas los tiempos más largos y para las temperaturas más altas los tiempos más cortos se obtiene un producto ampliamente amorfo a los rayos X. Especialmente ventajoso ha demostrado ser en las caolinas de distintos orígenes un calentamiento de unos 5 hasta 80 minutos a 820 hasta 900°C. En casos individuales concretos se pueden determinar fácilmente las condiciones de calcinación para la arcilla mediante algunos pocos ensayos de rayos X.

Como haluros sin colorear se emplean fluoruros, cloruros y/o bromuros, los hidroháluros ó los halógenos mismos. Como cationes entran en consideración los elementos de todos los grupos principales y secundarios del sistema periódico químico que no provoquen coloreamientos bajo las condiciones mencionadas. Los siguientes han demostrado ser ventajosos sin que la mención de éstos implique una limitación adicional con respecto a su usabilidad:

Cloruro de hidrógeno, haluros alcalinos, alcalino-terreos y térreos, haluros de boro, carbono, silicio, fósforo y azufre, haluros del zinc, del titanio y del circonio. Tiene preferencia la sal común.

Como agente reductor se emplean carbono, tal como, por ejemplo, carbón de madera, cok de petróleo, cok de turba ú hollín ésto es, materias primas que arden practicamente libres de ceniza y que no empeoran el color de la metacaolina por residuos de cenizas.

Además entran en consideración el sulfito alcalino, pirosulfito alcalino, hidrogenosulfito alcalino ó ditionita alcalina. Por razones económicas y técnicas se emplean con preferencia el cok de turba.

En lugar de en presencia de carbono se puede realizar la calcinación también en corriente de gas que contenga CO. Además también entran en consideración gas degenerador, gas de agua, hi-

drocarburo y combustibles que no dejen impurezas en la caolina.

Bajo la expresión "Compuestos de metal alcalino" se entenderán dentro del marco de la presente invención, por ejemplo, los sulfatos, carbonatos, formiatos, acetatos, oxalatos, hidróxidos, nitratos, nitritos de los metales alcalinos, especialmente litio, sodio y/o potasio, quedando excluidos sin embargo los haluros alcalinos que están comprendidos bajo "Haluros sin colorear". De entre los compuestos alcalinos tiene preferencia la sosa.

La cantidad adicional de los compuestos de metal alcalino y de los compuestos de halógeno sin colorear se encuentra entre 0,1 y 10 % en peso, calculado como óxido de metal alcalino ó bien como halógeno y referido a la caolina, preferentemente entre un 0,2 y 2 %. La cantidad de adición del agente reductor se encuentra entre un 0,1 y 10 % en peso, referido a la caolina, preferentemente, sin embargo, entre un 0,5 y 5 % en peso.

Los haluros y los agentes de reducción se pueden mezclar en seco en forma sólida con la arcilla, siendo conveniente emplear polvos de partículas lo más finas posible. La mezcla se puede realizar también un húmedo agregándose los compuestos a la suspensión de caolina en forma soluble ó insoluble.

El calentamiento de la arcilla según la presente invención, que conduce a metacaolina, se efectua en forma conocida, por ejemplo, en hornos de mufla, de cámara de platillo ó en otros dispositivos adecuados. Siempre que se parta de caolina en trozos se someterá la metacaolina obtenida a una molturación fina.

Con especial ventaja se puede realizar la calcinación de la arcilla en un grupo calentador por impulsos, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente británica GB-PS 869 966 y patente US 3 021 195. Aquí se extrae de la arcilla el agua de cristal mediante calentamiento por impulsos a temperaturas entre 600 y

1 000°C con un tiempo de residencia de 0,01 hasta 5 segundos. Sin embargo aquí no se alcanza el tiempo de residencia mínimo necesario de 5 minutos, por lo que el calentamiento por impulsos sí bien suministra según el actual estado de la técnica metacaolina de partícula fina con un contenido residual de agua muy reducido no cumple los requisitos del aclaramiento y mejora necesarios del color.

Para lograr el aclaramiento deseado y reducir el amarilleamiento se necesita una ulterior etapa de tratamiento térmico. Esta forma de realización preferente del procedimiento de la presente invención se caracteriza porque la deshidratación de la arcilla se efectúa por calentamiento a impulsos a temperaturas entre 600 y 1 000°C con un tiempo de residencia de 0,01 hasta 5 segundos y, a continuación, un tratamiento térmico a temperaturas entre 700 y 950°C.

A continuación del grupo para el calentamiento por impulsos se conecta un grupo de tratamiento térmico al que se alimenta la caolina calentada por impulsos y se mantiene a la temperatura necesaria entre 700 y 950°C durante un periodo de tiempo entre 5 minutos hasta 2 horas. Si como agente reductor se emplean gases conteniendo CO se recomienda en éste caso introducir éstos directamente en el grupo para el tratamiento térmico. En el caso de adicionar carbono se quemará a continuación de la calcinación el carbono sin quemar mediante introducción de oxígeno atmosférico, pudiéndose encontrar la temperatura durante ésta etapa asimismo entre 950 y 700°C, pero también más baja a unos 500°C. Los haluros ó halógenos gaseosos preferentemente el cloruro de hidrógeno se introducen asimismo directamente en el grupo para el tratamiento térmico.

Los gases de salida calientes en el grupo de calentamiento por impulsos se aprovechan energéticamente, tal como, por ejemplo, para el secado de molturación del producto de partida húmedo,

en trozos, para el calentamiento previo del aire de combustión para el calentamiento por impulsos y para el calentamiento del grupo de tratamiento térmico.

5 La mezcla de arcilla calentada por impulsos se diferencia de los grupos de los otros grupos de calcinación mencionados debido a que se obtienen productos de partícula más fina con una superficie específica mayor. Por ésta razón éste material resulta más reactivo en la siguiente etapa del tratamiento térmico y exige temperaturas más bajas ó tiempos de reacción más cortos hasta alcanzar el aclaramiento deseado (760 - 840°C, 5 - 60 minutos).

10 Los pigmentos aclarados así obtenidos, se caracterizan además porque, en comparación con los pigmentos análogos, no calentados por impulsos son más estables a los agentes atmosféricos, como demuestran los resultados de los ensayos efectuados en las comprobaciones de exposición a los agentes atmosféricos durante breve tiempo indicados en la tabla 3. La abrasión relativa es además más reducida (tabla 2).

15 Los pigmentos obtenidos según la presente invención son especialmente adecuados para la obtención de pinturas y lacas, materiales de rellenos y recubrimientos, especialmente recubrimientos del papel.

20 A continuación se explica la presente invención a base de ejemplos; los primeros cuatro ejemplos representan aquí ejemplos comparativos, basados en el actual estado de la técnica.

25 El ensayo de la abrasividad se efectúa como sigue:

Según S. Keifer y A. Wingen se suspenden 10 g de pigmento en 20 g de agua destilada y se introduce en un molino de bolas vibratorias de agata de 250 cm³ junto con 150 g de bolas de acero de 2,5 mm de diámetro de acero de cojinetes de bolas. Después de girar durante 2 horas se determina gravimetricamente la disminución

del peso de las bolas de acero. Se determina así la abrasión relativa con respecto al ejemplo 1 (=100).

Realización del ensayo de exposición a los agentes atmosféricos de tiempo breve:

5 La muestra a comprobar se aplica en capa de dispersión cubriendo una lámina de aluminio, se secó y se irradió con el dispositivo de tratamiento de agentes atmosféricos "Xenotest" (150 W) de la firma Quarzlampen GmbH, Hanau, empleando 5 ventanas IR y 2 ventanas UV. La muestra se roció con agua en periodos de 30 minutos regularmente durante toda la duración de la irradiación (duración 10 1,5 minutos). En determinados periodos de tiempo se efectuó una medición del color según el sistema de medición de color ya descrito de la firma Hunter y la separación de color ΔE , referido al estado inicial de las coordenadas de color L, a, b se determinó según la 15 fórmula $\Delta E = (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$. Los tiempos de ensayo se seleccionaron de manera que se acreditasen en la comprobación de la solidez a la luz en las estampaciones de las superficies de papel (véase también W. Herbst y K. Merkle, Defazet 32 Nr. 10, pags. 366 - 20 372 (1978)).

Ejemplos comparativo 1

Como caolina para éste y los siguientes ejemplos se seleccionó una caolina blanqueada y molturada con las siguientes 25 propiedades:

Composición minarológica

30 Caolinita 94,5 %
Potasa-feldespató 3,7 %

Sodio-feldespato	0,6 %
Cuarzo	0,7 %
Minerales restantes	0,5 %

5

Análisis químico

SiO ₂	46,9 %
Al ₂ O ₃	38,1 %
Fe ₂ O ₃	0,26 %
10 TiO ₂	0,30 %
K ₂ O	0,63 %
Na ₂ O	0,07 %
CaO	0,03 %
MgO	0,04 %
15 P ₂ O ₅	0,36 %
MnO ₂	0,01 %

Pérdida por recocido 13,15 %

20

Granulometría según Andreasen

20 - 40 μ	0,1 %
10 - 20 μ	4,5 %
6 - 10 μ	11,1 %
4 - 6 μ	14,3 %
25 2 - 4 μ	24,3 %
0 - 2 μ	45,7 %

30

Propiedades de color

Claridad L: 93,5

Amarilleamiento b: 5,0

300 g de ésta caolina se recocieron en el horno de mufla a 700°C durante 3 horas.

5 Según el cromatograma de rayos X la sustancia obtenida era metacaolina.

Abrasión relativa: 100
Claridad L: 92,4
Amarilleamiento b: 6,4

10

Ejemplo comparativo 2

300 g de caolina se recocieron en el horno de mufla a 880°C durante 1 hora.

15 Según el análisis de rayos X la sustancia obtenida era metacaolina.

Abrasión relativa: 110
Claridad L: 92,4
Amarilleamiento b: 5,7

20

Ejemplo comparativo 3

300 g de caolina se mezclaron en seco con 1 % en peso de hollín de llama térmico y se recoció en el horno de mufla durante 30 minutos con crisol cerrado y durante 30 minutos con crisol abierto a 880°C.

25

Según el análisis de rayos X la sustancia obtenida era metacaolina.

Abrasión relativa: 130
Claridad L: 95,6
Amarilleamiento b: 4,3

Ejemplo comparativo 4

300 g de caolina se recocieron en el horno de mufla durante 1 hora a 1100°C. Según el análisis de rayos X la sustancia obtenida era una mezcla de cuarzo, óxido de γ -aluminio y mullita.

Abrasión relativa: 300

Claridad L: 95,7

Amarilleamiento b: 1,8

Ejemplos 5 - 20

En cada caso se mezclaron 300 g de caolina con los aditivos de haluro y, en caso dado, agentes de reducción en el mezclador de reja de arado indicados en la tabla 1 y se recoció durante 1 hora a 880°C. El cok de turba empleado en el ejemplo 20 tenía una granulometría de 0,43 mm.

Según el análisis de rayos X las sustancias obtenidas eran en todos los casos metacaolina.

T A B L A 1

Abrasión relativa, Claridad L y Amarilleamiento b de metacaolinas

Ejemplo	Aditivos		Abrasión relativa	L	b
	% de haluro	% de agente reductor			
5	0.9 % LiF	-	258	96.3	3.8
6	1.45% LiCl	-	131	96.5	4.1
7	3.- % LiBr	-	129	95.4	4.9
8	1.4 % NaF	-	135	96.2	4.0
9	3.0 % NaCl	-	115	97.2	3.5
10	3.5 % NaBr	-	122	96.9	3.7
11	2.0 % KF	-	122	95.9	4.1
12	2.55% KCl	-	114	97.2	3.4

T A B L A 1 (continuación)

Ejemplo	Aditivos		Abrasión relativa	.L	b	
	% de haluro	% de agente reductor				
5	13	4.1 % KBr	-	112	97.0	3.6
	14	2.0 % HCl ⁺	-	119	96.5	4.0
	15	2.3 % MgCl ₂	-	124	96.6	4.0
	16	2.5 % CaCl ₂	-	117	96.0	4.3
10	17	2.0 % AlCl ₃	-	117	96.6	4.0
	18	2.9 % AlF ₃	-	131	96.3	3.9
	19	3.0 % NaCl	2% Na ₂ SO ₃	121	97.4	3.1
	20	3.0 % NaCl	2% cok de turba	147	97.4	2.8

+ Mezcla en húmedo antes de la calcinación secada a unos 100°C.

15

Ejemplo 21

20

En 1,1 litros de agua se disolvieron 15 g de NaCl y 50 g de MgCl₂ · 6 H₂O (en cada caso químicamente puros) y se agregó 1 kg de caolina de papel fino. La suspensión se mezcló durante 15 minutos en el mezclador coloide y a continuación se secó a unos 100°C. El residuo seco se molturó brevemente en un molino de martillos y 300 g de éste se calcinaron durante 1 hora a 880°C.

25

Según el análisis de rayos X el producto obtenido era metacaolina.

Abrasión relativa: 117

Claridad L: 96,4

Amarilleamiento b: 3,7

Ejemplo 22

100 g de caolina de papel fino se mezclaron con un 2 % de NaCl (químicamente puro) en el mezclador de reja de arado. La mezcla se introdujo en un horno de tubo giratorio directamente calentado con un tubo de cuarzo de 60 mm de diámetro interior y 600 mm de longitud calentada. En el tubo giratorio se introdujo durante la calcinación (45 minutos - 600 - 880°C) una corriente de monoóxido de carbono (10 l/h). El producto obtenido era metacaolina según el cromatograma de rayos X.

Abrasión relativa: 144
Claridad L: 96,8
Amarilleamiento b: 2,7

Ejemplos 23 - 26 (tabla 2)

Para los ejemplos a continuación se introdujo caolina de papel fino en forma continua en un aparato de calentamiento por impulsos y aparato de tratamiento térmico a través de un silo y una parte de inyección.

En la parte de calentamiento por impulsos se deshidrato el producto introduciéndose desde una cámara de precombustión gases de combustión calientes de la temperatura T_E y el producto introducido por tobera desde arriba se calentó mediante un gas adicional a la temperatura de partida T_A deseada. La separación en el tubo de tratamiento térmico se efectuó mediante un ciclón. Los tiempos de residencia del producto en éste se pudieron ajustar mediante el compás de una exclusiva. La temperatura T_p en el producto se encontraba cerca de T_A , lo que se logró mediante un calentamiento adicional eléctrico y un buen aislamiento del tubo de tratamiento térmico y del

ciclón. Poco por encima de la exclusiva se pudo introducir a través del producto monoóxido de carbono y en caso dado, cloruro de hidrógeno.

La M-caolina aclarada se pudo extraer a través de una exclusiva.

5 El producto de recocido obtenido según los ejemplos 23 - 26 era metacaolina según se demuestra por el análisis de rayos X.

T A B L A 2

Propiedades de los pigmentos de caolina calentados por impulsos

Condiciones para la obtención:

Alimentación al calentamiento por impulsos: 20 kg/h

Tiempo de residencia durante el calentamiento por impulsos: 0,1 seg.

Proporción gas natural : aire de combustión = aprox. 1:14

T_E : 1000 - 1100°C T_A : 800°C

Ejemplo	Tiempo de residencia durante el tratamiento térmico (min)	Adición de gas (m^3/h)		T_p °C	Propiedades del pigmento de caolina:			Granulometría Radio (%)		Radio medio (μm)	
		CO	HCl		Abrasión relativa (%)	Claridad L	Amari-llas-nien-to b	Superficie específica según BET (m^2/g)	6 μm		3 μm
23 [*]	-	-	-	-	71	93,6	3,6	17,0	91	63	2,8
24 [*]	30	-	-	800	79	95,0	4,1	13,5	93	35	3,0
25 ^{**}	30	0,4	-	800	76	95,4	2,3	13,7	95	37	3,0
26 ^{**}	20	0,4	0,25	800	87	96,6	1,9	13,0	91	40	2,9
Como comparación, sin calentar por impulsos:											
20					147	97,4	2,8	4,9	54	19	5,5

* Ejemplos comparativo: 23 sin tratamiento térmico
24 con tratamiento térmico, sin adición de gas

** Según la invención

T A B L A 3

Ensayo Xeno de exposición a los agentes atmosféricos de corto tiempo de N-caolinas

Aparato radiador: 150 W, 5 ventanas IR y 2 ventanas UV
Rociado con agua en periodos de 30 min. y de 1,5 min. de duración

Ejemplo	Duración del ensayo (h)	Diferencia de calor $\Delta E^1)$	Duración del ensayo (h)	Diferencia de calor $\Delta E^1)$
1 ²⁾	158	2,0	325	2,6
9	158	2,0	325	2,1
26	119	0,25	325	1,2
27	119	0,45	325	1,3

$$1) \Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

2) Ejemplos comparativo

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no afecten su principio fundamental.

Reivindicaciones

5 1. Procedimiento para la obtención de un pigmento de arcilla, caracterizado porque la arcilla se calcina en presencia de haluros y/o halógenos sin colorear a temperaturas entre 700 y 950° C.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la calcinación se efectúa bajo condiciones reductoras y en caso dado en presencia de compuestos de alcali.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como compuesto de alcali se emplea sosa.

15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque como haluro sin colorear se emplea sal común o cloruro de hidrógeno.

20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 hasta 4, caracterizado porque como agente reductor se emplea carbono o gases que contengan CO.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 2 y 3 hasta 5, caracterizado porque la deshidratación de la arcilla se efectúa por calentamiento por impulsos a temperaturas entre 600 y 1000°C con un tiempo de residencia de 0,01 hasta 5 segundos y tratamiento térmico a continuación a temperaturas entre 700 y 950°C.

30 7. Procedimiento para la obtención de un pigmento de

arcilla, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 DIC. 1970

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

~~ALONSO AGUIRRE Y BARRIO~~
Eduardo L. Suarez

