



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7907976**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de behandeling van pigment.**

⑤1 Int.Cl³.: C09C1/02, D21H1/22.

⑦1 Aanvrager: Supra Aktiebolag te Landskrona, Zweden.

⑦4 Gem.: Ir. A. Siedsma c.s.
Octrooibureau Arnold & Siedsma
Sweelinckplein 1
2517 GK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7907976.

②2 Ingediend 30 oktober 1979.

③2 Voorrang vanaf 30 oktober 1978.

③3 Land van voorrang: Zweden (SE).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7811216 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 2 mei 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de behandeling van pigment.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de behandeling van pigment en/of vulmiddel, vooral calciumsulfaat, hoofdzakelijk bestaande uit het zuiveren en/of bleken van het pigment.

- 5 Calciumsulfaat of gips is een natuur-produkt uit diverse landen, bijvoorbeeld uit landen rondom de Middellandse Zee. De gebruikelijke vorm van gips is het dihydraat, met name $\text{CaCO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gips bestaat echter ook in de vorm van een afvalprodukt bij de bereiding van fosforzuur, het zogenaamde
- 10 "chemische gips". Met calciumsulfaat wordt hier alle soorten gips bedoeld, dus het sulfaat als zodanig en de dihydraten en semi-hydraten daarvan.

- De verwerking van gips als pigment voor bekledingslagen voor papier is bekend, doch is niet succesrijk vanwege
- 15 de onbekendheid met de voorzorgsmaatregelen ter verschaffing van goede resultaten.

- De uitvinding beoogt dan ook het verschaffen van een werkwijze voor de voor behandeling van calciumsulfaat ten-
- 20 einde het geschikt te maken om als pigment en/of vulmiddel gebruikt te worden. Volgens de uitvinding dient het calciumsulfaat met een oxiderend bleekmiddel vooraf behandeld te worden.

- Volgens een gewenste uitvoeringsvorm van de uitvinding bestaat de voorbehandeling uit het bleken van het
- 25 pigment met chloor, hypochloorzuur, hypochloriet, chloordioxide en/of peroxiden. Het calciumsulfaat wordt bij voorkeur in de vorm van een suspensie in water gebleekt. Zeer goede resultaten worden verkregen, indien het droge stofgehalte van de dispersie tenhoogste 60 gew.%, bij voorkeur tenhoogste 50 gew.%
- 30 bedraagt. Bij bleken met chloor, hypochloorzuur of hypochloriet dient de pH van de suspensie bij 1,5-6, bij voorkeur bij 2-4, gehouden te worden. Het bleken kan 5 min. tot 1 uur duren, bij voorkeur 20-30 min.

- Bij bleken met chloor of chloor-derivaten is
- 35 proefondervindelijk vastgesteld, dat de gebruikte hoeveelheden 0,1-1%, bij voorkeur 0,3-0,5% actief chloor, betrokken op de

hoeveelheid calciumsulfaat, bedragen.

Volgens een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt het calciumsulfaat voor of na het bleken door fractioneren, bij voorkeur in een cycloon, gezuiverd. Na het bleken dient het calciumsulfaat met water uitgewassen te worden, bijvoorbeeld door middel van een filter of in een kolom, ter verwijdering van resten chloor, chloriden en oxiderende verbindingen.

De uitvinding zal worden verduidelijkt aan de hand van de begeleidende produktieschema en voorbeeld.

Voorbeeld

Als grondstof wordt gips uit de fosforzuur-fabricage gebruikt enwel in de vorm van een suspensie 1 in water met een droge stofgehalte van circa 15 gew.% en een pH van minder dan 3. Deze pH-waarde is van belang, omdat bij overschrijding daarvan kleurende verontreinigingen worden agetrokken. Zulk een gips bevat als verontreinigingen naast organisch materiaal donker gekleurd gips, calciumfluoride en silicaten uit voorgaande processen. Een dispersie met een hogere pH dan 3 wordt bij voorkeur met zwavelzuur aangezuurd.

De verkregen dispersie wordt dan in een hydrocycloon 2 gefractioneerd ter verschaffing van een fractie met een deeltjesgrootte van 25-100 μm . Er mogen geen deeltjes van minder dan 25 μm aanwezig zijn, omdat het daaropvolgende ontwateren dan veel moeilijker gaat. De fractie met grotere deeltjes dan 100 μm bestaat gedeeltelijk uit donker gekleurde deeltjes, die hoofdzakelijk uit toermalijn bestaan. Het fosfaaterts, als zijnde de grondstof voor de bereiding van fosforzuur, komt echter in veel kwaliteiten voor en de verontreinigingen zijn dan ook van allerlei soort.

Het fractioneren geschiedt in twee stappen 3 en 4. Bij de eerste stap wordt de grovere en bij de tweede stap de fijnere fractie als afval verwijderd. Door op die wijze de scheiding uit te voeren is men onafhankelijk van de bedrijfsomstandigheden in de fosforzuurfabriek, waarvan het gips afkomstig is. De verkregen dispersie heeft een droge stofgehalte van circa 45 gew.%.

De gewenste fractie wordt dan in een continu wer-

kend bleekstation 5 met bleekwater 6 gebleekt. Daarbij daalt het droge stofgehalte tot circa 20 gew.%. Na het toevoeren van bleekwater wordt de pH op 3 gebracht, waarna het bleekproces onder roeren in 2 vaten geschiedt, die in serie met 5 elkaar zijn verbonden ter verlenging van de verblijfstijd. De hoeveelheid toegevoegde chloor bedraagt 0,5 gew.% van het droge gips. Na gebleekt te zijn wordt de dispersie in een bezink-vat ingedikt ter verschaffing van een droge stofgehalte van circa 35 gew.%.

10 Bij een daaropvolgende stap 7 wordt het gips uitgewassen ter verwijdering van schuimmiddelen, chloriden, organisch materiaal en andere verontreinigingen. Het uitwassen geschiedt continu met water 8, dat in tegenstroom verticale buizen doorloopt, aan de onderzijde waarvan het gips met een 15 schroeftransporteur wordt afgevoerd. Bij de was-werking vindt tegelijkertijd een concentratie plaats tot circa 45 gew.%.

Het filtreren van de dispersie uit het was-station geschiedt met roterende vacuumfilters 9, waarop water wordt gesproeid teneinde hoofdzakelijk chloride-resten te verwijderen. 20 Uit het filter wordt een schoon, gebleekt produkt met een droge stofgehalte van circa 75 gew.% verkregen. De vloeistoffen 10 en 11 van de wasbewerking 7, resp. filterbewerking 9, kunnen tezamen bij 22 afgevoerd worden.

De hoofdbestanddelen van het bekledingspreparaat 25 zijn, onafhankelijk van de toepassing daarvan, pigment, bindmiddel en vloeibare fase. Gewoonlijk dient ook een dispersiemiddel toegevoegd te worden ter verschaffing van een goede pigment-verdeling. Zulks gaat meestal gepaard met een verlaging van de viscositeit van het preparaat, waardoor het droge 30 stofgehalte kan worden verhoogd zonder de verwerkbaarheid van het preparaat aan te tasten.

Voor het bekleden van papier, karton of dergelijke wordt gewoonlijk kaoline, titaandioxide of kalk als pigment gebruikt. Ook het gebruik van gips is voorgesteld, doch tot- 35 nutoe nooit in praktijk gebracht vanwege de mening, dat het gips meer dispersiemiddel vereist.

Geschikte bindmiddelen voor bekledingspreparaten zijn bijvoorbeeld in water oplosbare stoffen, zoals zetmeel

en caseïne of dispersies in water van polymeren, zoals polyacrylaat, polymethacrylaat en polyvinylalcohol. Bekend is ook het gebruik van bepaalde cellulose derivaten, bijvoorbeeld methylcellulose, ethylcellulose, hydroxyethylcellulose en 5 carboxymethylcellulose.

Er zijn veel dispersiemiddelen in de handel verkrijgbaar. Meestal worden verschillende soorten fosfaten gebruikt, vooral natriumhexametafosfaat. Deze stof heeft echter, evenals verschillende andere stoffen, bepaalde nadelen. 10 Zo gaat het bindingsvermogen van het bindmiddel dikwijls achteruit. Bovendien kunnen zulke dispersiemiddelen bij verwerking in bekledingspreparaten voor door offset-druk te bedrukken papier soms ertoe leiden, dat de inkt in het offsetwater wordt geemulgeerd, waardoor een bleke afdruk wordt ver- 15 kregen.

Met het oog daarop wordt volgens de uitvinding een dispersiemiddel gebruikt, dat zelf als bindmiddel dienst doet, zoals met carboxylgroepen veresterde polysacchariden.

In dit verband is het van beslissend belang, dat 20 het gips in aanwezigheid van zulk een polysaccharide wordt gedispergeerd.

Volgens een ander aspect van de uitvinding geschiedt het dispergeren in aanwezigheid van water.

Uit verschillende proeven is gebleken, dat bijzonder 25 der goede resultaten worden verkregen bij dispergeren in aanwezigheid van 0,5-3 gew.% (betrokken op de hoeveelheid droog calciumfosfaat) carboxymethylcellulose (CMC) met een gemiddeld moleculair gewicht van 10.000-500.000, bij voorkeur van 20.000-150.000.

30 In dit verband is de deeltjesgrootte van het calciumfosfaat van groot belang. Ter verschaffing van mat papier dient het gips bij voorbeeld voor 30% en ter verschaffing van glaspapier voor 95% uit deeltjes van minder dan 2 μ m te bestaan. Als vulstof dient het calciumsulfaat voor 50 gew.% uit 35 deeltjes van minder dan 5 μ m te bestaan.

Voornoemde deeltjesgrootteverdeling wordt bepaald met een bezinkingsinrichting volgens Andreasen (verkrijgbaar bij Kebo Grave, Zweden, ref.no. 111.904). Circa 10 g gips-

7907976

slib, waaraan 2 ml 1% CMC-oplossing is toegevoegd, wordt geroerd met circa 40 ml water. Het monster wordt in de bezinkingsinrichting overgebracht, waaruit telkens 10 ml wordt gepipetteerd en wel volgens het volgende tijdschema:

- | | | |
|---|------------|------------------|
| 5 | 1e monster | 0 minuut |
| | 2e monster | na 60 minuten |
| | 3e monster | na 120 minuten |
| | 4e monster | na 1080 minuten |
| | 5e monster | na 1560 minuten. |
- 10 Volgens een gewenste uitvoeringsvorm wordt een bindmiddel, bijvoorbeeld latex of zetmeel, toegevoegd, bij voorkeur na het dispergeren.

Als in vorenstaande vermeld is een hoog droge stofgehalte van belang voor de economie van het bekleding.

- 15 Met voor genoemde combinatie van bindmiddel en dispersiemiddel kunnen bekledingspreparaten voor mat papier met een hoog droge stofgehalte van 60-80 gew.% en preparaten voor glans papier met een droge stofgehalte van 55-80 gew.% verkregen worden.

- 20 Bij een andere gewenste uitvoeringsvorm geschiedt het dispergeren bij hogere temperaturen, bij voorkeur beneden 130°C. Het bekledingspreparaat kan in de praktijk als volgt verkregen worden (zie tekening).

- Het in het voorbeeld verkregen produkt wordt te-
- 25 zamen met 1,6 gew.% (betrokken op droog gips) CMC in de vorm van een 1,4% oplossing 13 in een dispergeerinrichting 12 gevoerd. De pH wordt dan met natriumhydroxide op 12 gebracht, daar in het onderhavige geval het gips kleine hoeveelheden fosforzuur bevat, dat bij het dispergeren vrijkomt. Desgewenst
- 30 kunnen ook glansmiddelen, antischuimmiddelen, optische bleekmiddelen, kleurstoffen en bederfwerende middelen aan het mengsel toegevoegd worden. De verschillende componenten worden met een debiet van circa 4 m³/uur continu in het mengvat toegevoerd. Het dispergeren geschiedt door middel van een
- 35 snel roterende roerder. Van de dispersiebewerking 12 wordt het materiaal continu naar een vacuumontluchtingsinrichting 14 gevoerd ter verwijdering van ingesloten lucht. De ontluchte dispersie wordt in een enkelvoudige dispergeerinrichting 15

7907976

bij circa 50°C gedispergeerd, in een koeler 16 gekoeld en met een zelfreinigende zeef 17 gezeefd. Als eindprodukt wordt een stabiele dispersie met een droge stofgehalte van 71% verkregen. Het produkt kan naar vaten of tonnen gepompt worden.

- 5 Opgemerkt wordt, dat de in vorenstaande beschreven uitvoeringsvormen vatbaar zijn voor modificaties en verbeteringen, die binnen het kader van de uitvinding vallen.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het zuiveren en/of bleken van verontreinigd calciumsulfaat voor pigment en/of vulstof, met het kenmerk, dat het calciumsulfaat met een oxiderend bleekmiddel wordt behandeld.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de behandeling bestaat uit het bleken met chloor, hypochloorzuur, hypochloriet, chloordioxide en/of peroxiden.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het calciumsulfaat wordt gebleekt in de vorm van een
10 dispersie in water.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het droge stofgehalte van de dispersie ten hoogste 60 gew.%, bij voorkeur ten hoogste 50 gew.%, bedraagt.
5. Werkwijze volgens conclusies 2-4, met het ken-
15 merk, dat het bleken met chloor, hypochloorzuur of hypochloriet geschiedt bij pH 1,5-6, bij voorkeur 2-4, vooral 3.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het bleken 5 min-1 uur duurt, bij voorkeur 20-30 min.
7. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk,
20 dat het chloor of het chloor-derivaat wordt toegevoegd in een hoeveelheid van 0,1-1%, bij voorkeur 0,3-0,5% actief chloor, betrokken op de hoeveelheid calciumsulfaat.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het ken-
25 merk, dat het calciumsulfaat voor of na het bleken wordt gezuiverd door fractioneren, bij voorkeur in een cycloon, ter verwijdering van ongewenste deeltjes.
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat het calciumsulfaat na gebleekt te zijn met water wordt uitgewassen, bijvoorbeeld op een filter of in een kolom
30 ter verwijdering van resten chloor, chloriden en geoxideerde produkten.
10. Calciumsulfaat, verkregen met de werkwijze van conclusies 1-9.
11. Bekledingspreparaat, met het kenmerk, dat het
35 het calciumsulfaat van conclusies 10 bevat.

7907976

7907976

