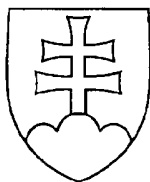


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 732

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C09C 1/42

- (21) Číslo prihlášky: **1736-97**
(22) Dátum podania prihlášky: **21. 3. 1996**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **6. 10. 2005**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2005**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **08/497 241**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **30. 6. 1995**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 6. 1998**
Vestník ÚPV SR č.: **06/1998**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **14. 9. 2005**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US96/03826**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO97/02323**

(73) Majiteľ: **ENGELHARD CORPORATION, Iselin, NJ, US;**

(72) Pôvodca: **Forbus Ellen S., Gray, GA, US;**
Suitch Paul R., Milledgeville, GA, US;
Dombrowski Thomas, Macon, GA, US;

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby kalcinovaného pigmentu**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby kalcinovaného pigmentu s jasom GE aspoň 95 %, s oderom podľa Einlehnera pod 25 a s bielou farbou z mäkkej kaolínovej hlinky, pričom sa a) drvením získa mäkká kaolínová surovina alebo jej frakcia obsahujúca hmotnostne 50 až 80 % častíc s priemerom menším ako 2 µm, b) miesi sa v prítomnosti vody s časticovým drviacim materiálom, c) odstraňujú sa častice väčšie ako 2 µm sedimentáciou alebo odstredením, d) produkt sa kalcinuje na aspoň 40 % hmotnosti suroviny zo stupňa a).

Oblasť techniky

Vynález sa týka kalcinovaných pigmentov z kaolíno-vých hliniek, s nízkym oderom a vysokou jasnosťou, ich výroby z vhodných mäkkých kaolínových surovín a ich po-užitia pri výrobe papiera a produktov z papiera.

Doterajší stav techniky

Jedným z kľúčových objavov na poli priemyselne pou-žiteľných minerálov bolo zistenie, že kalcinovaním určité-ho typu chabo kryštalických, veľmi jemných terciárnych kaolínových hliniek, známych na tomto úseku ako „tvrdý“ kaolín, sa dosiahne vznik jasných pigmentov, napr. s 93,5 % GE jasnosťou, s potrebným nízkym oderom a celkom mimoriadnou schopnosťou na zaistenie nepriehľadnosti pl-nených a krytých produktov z papiera. Odkazuje sa v tomto smere na US patent 3 586 523 (Fanselow a spol., 1971). Produkty, vyrobené v zhode s technológiou podľa výsled-kov tohto patentu opísaným i v licenciách, zaznamenali podstatný vzostup predaja týchto priemyselných minerálií s vysokou účinnosťou, a to tak v USA, ako i v cudzine. Ok-rem toho, že tu ide o jedinečnú kombináciu vysokej jasno-sti, nízkeho oderu a potenciálu zakalenia, je tento postup po-zoruhodne ekonomický s prihliadnutím k jedinečnej mor-fológii, ako i mimoriadne nízkej veľkosti čiaštočiek a vhodnému rozloženiu veľkosti čiaštočiek v kaolíne ako su-rovine. V takýchto surovinách sa farebné nečistoty, najmä potom čiaštočky oxidu titaničitého, znečisteného železom, koncentrujú v hrubej frakcii suroviny.

Takže bežným drvením a frakcionáciou kalcinovaného prírodu sa získa jemná frakcia vodného kaolínu s nižším obsahom sfarbeného oxidu titaničitého v porovnaní so su-rovinou. V dôsledku týchto faktorov bol výťažok kalcino-vaného kaolínu ako produktu vysoký, napríklad zhruba o-kolo 50 % prepočítané na hmotnosť rozdrvenej suroviny a asi 40 % hmotnostne z podielu čiaštočiek pod 1 μm v roz-drvenej surovine.

Na rozdiel od tvrdých terciárnych kaolínov typu Geor-gia, ktoré sú chabo kryštalické s priemernou veľkosťou čiaštočiek asi 0,3 μm (tzv. ekvivalentný sferický priemer), sú mäkké kaolíny, ktoré sú v Georgii (USA) ešte vo väčšej miere, ako i vôbec vo svete zložené z oveľa väčších, dobre kryštalizovaných kaolínových čiaštočiek s priemernou veľ-kosťou čiaštočiek asi 0,6 μm , teda zhruba dvojnásobnou v porovnaní s tvrdým kaolínom. Frakcionovanie mäkkých hliniek s úmyslom získať takú frakciu jemných čiaštočiek zo suroviny, ktorá má všeobecne rovnaký priemer veľkosti čiaštočiek a ich rozloženie, ako je to v prípade drveného tvrdého kaolínu, by sa prejavilo len asi výťažkom 15 % (a-lebo stratou 85 %) drveného kaolínu. Takže za predpokla-du, že kalcinovanie takýchto jemných čiaštočiek drveného mäkkého kaolínu by sa prejavilo vznikom jasného pig-mentu s nízkym oderom s nepriehľadnosťou, s tým, že by takýto produkt bol so zreteľom na všetky závažné faktory prinajmenšom porovnateľný s charakteristikou kalcinova-ných pigmentov z tvrdých hliniek, takéto spracovávanie by zrejme nebolo ekonomicky prijateľné.

Z priemyslu je známe, že jasnosť nekalcinovaných a kalcinovaných kaolínových pigmentov je v opačnom smere nepriaznivo ovplyvňovaná prítomnosťou sfarbených ne-čistôt, najmä nečistotami titano-železitými a železitými. Už dlho je zavedenou praxou, že sa takéto nečistoty odstraňujú v rôznej miere fyzikálnymi alebo fyzikálno-chemickými prostriedkami, ako je penová flotácia, selektívne vyvločko-vanie, magnetické čistenie, bielenie i kombinácia týchto

postupov. Je tiež známe, že kalcinovaním sa zvyčajne zvýši jasnosť vlhkého kaolínu, ak je hlinka dokonale kalcinova-ná, teda s exotermnou charakteristikou, alebo môže dôjsť k poklesu jasnosti, pokiaľ je hlinka kalcinovaná za menej ná-ročných podmienok do tzv. „metakaolínového“ stavu. Tak-že 90 %-nú jasnosť (úplná) kalcinovaných pigmentov mož-no dosiahnuť ľahko v prípade tvrdých surovín drvením, frakcionovaním, bielením a kalcinovaním. Jasnosť z 93 % možno dosiahnuť pri tých istých tvrdých surovinách prida-ním jedného či viacerých stupňov so zreteľom na odstráne-nie farebných nečistôt, najmä látok s titánom a železom. Fanselow a spol. uvádzajú v prv tu uvedenom patentovom spise dosiahnutie 95 %-nej jasnosti kalcinovaných kaolíno-vých pigmentov.

V poslednom čase sú známe pokusy dosiahnuť pri kal-cinovaných pigmentoch z tvrdých kaolínových surovín o-veľa väčšiu jasnosť, ako to zvyčajne býva, totiž nad 93 %. Podľa našich vedomostí je najlepším riešením produkcia kalcinovaných kaolínových pigmentov s jasnosťou nad 95 %, totiž za zníženia obsahu farebných nečistôt v tvrdom kaolíne s použitím bežných prostriedkov, ako je flotácia.

Na druhej strane sú v patentovej literatúre správy, da-tujúce sa do 60-tych rokov, so zmienkou o získavaní kalci-novaných kaolínových pigmentov s jasnosťou 96 % i viac z niektorých surovín typu Georgia. Tieto suroviny patria jas-ne do oblasti mäkkých typov, ako je to zrejme z údajov s veľkosťou čiaštočiek a distribúciou veľkosti čiaštočiek. Z hľadiska patentovej literatúry sa tu odkazuje na: americké patentové spisy 3 058 671 (1962) a 3 343 973 (1967), Bil-lue a 3 171 718 (1965), Gunn a spol.

Billue údajne zistil, že drvenie hrubej frakcie kaolínu vyústi v jasnosti, vyvolané drvením čiaštočkami a zistil, že zvýšenú jasnosť možno ešte prekročiť, keď je drvený kaolín plne kalcinovaný. Presnejšie povedané, Billue izolo-val z prírodnej suroviny hrubú frakciu, ktorá obsahovala nie viac ako 35 % hmotnostne čiaštočiek s jemnosťou pod 2 μm , znamená to, že hrubá frakcia suroviny obsahovala najmenej 65 % hmotnostne čiaštočiek veľkosti nad 2 μm . V príklade II (obidvoch patentov) sa hrubá frakcia kaolínu dr-ví za vzniku rozdrvenej hlinky s počiatočnou jasnosťou 89, 1 %. Takýto vlhký kaolín sa kalcinuje za vzniku produktu s jasnosťou 96,3 % (7. stĺpec). Ale z údajov uvedených pa-tentov je jasné, že tá časť hlinky, ktorá bola rozdrvená (t. j. 86 % na veľkosť pod 2 μm) predstavuje zhruba 28,8 % hmotnostne zo suroviny. Takže i keď jasnosť po kalcinova-ní bola veľmi vysoká, postup spočíval v odstránení čiašto-čiek s veľkosťou pod 2 μm pred vlastným drvením a bol by z obchodného hľadiska na nič, ak by vyššia jasnosť ne-kompenzovala vysoké náklady v spojitosti s nízkymi vý-ťažkami. Billue sa nezmieňuje o hodnotách z hľadiska ode-ru bez toho, aby neinformoval o potenciáli zakalenia pri týchto kalcinovaných hlinkách s jasnosťou 96,3 %.

Gunn a spol. uvádzajú prostriedky na drvenie hrubých čiaštočiek hliniek pri výrobe kalcinovaných kaolínových pigmentov, čo spočíva v mechanickom štiepení laminátov hrubých a vlhkých frakcií hliniek. Uvádza sa produkt s GE jasnosťou 95 % a nízkym oderom, ako to bolo zistené špe-cifickým modifikovaním „Valley Abrasion Test“. Hlinka bola jemne delaminovaná za vzniku oddelených kaolíno-vých čiaštočiek, čo kontrastuje s náročnými podmienkami drvenia väčších čiaštočiek po delaminovaní hlinky. V jed-nom z príkladov bol kalcinovaný delaminovaný kaolín s jasnosťou GE 92,1 % so ziskom jasnosti až asi 96 %. Gunn a spol. neuvádzajú údaje, na základe ktorých by bolo mož-no prepočítať výťažky, ale z výsledkov, ktoré uvádza Billue (pozri skôr) možno odvodiť, že výťažky budú nízke.

Patentový spis Gunna a spol. uvádzajú jasne, že najjemnejšia frakcia kaolínu má najvyšší obsah oxidu titaničitého, ako nečistoty (príklad 9). Inými slovami, v tomto type kaolínu sa farebné nečistoty koncentrujú v jemnom zakončení postupu. A to je dobre známe mineralógom z oblasti hliniek a zodpovedajúceho priemyslu. Je potrebné poznamenať, že Gunn a spol. sa nezmieňujú o kalcinovaní jemných frakcií. Ale na základe zistenia so zreteľom na koncentráciu farebných nečistôt v jemných koncovkách mäkkého kaolínu by bolo potrebné vyvarovať sa farebných nečistôt v nadmerne jemných čiastočkách pri vyhľadávaní jasnosti čistených kaolínov, získaných z mäkkých kaolínových surovín. To je v súlade so všetkými špecifickými zisteniami Gunna a spol. a v prípade všetkých patentových kalcinovaných pigmentov s ultravysokou jasnosťou, vyrobených z drvených frakcií zo suroviny po odstránení jemných čiastočiek.

Tak podľa U.S. patentového spisu 5 137 574, Suitch a spol., sa opisuje výroba veľmi nepriehľadného pigmentu kalcinovaním jednej či viacerých kaolínových frakcií s vysokým obsahom oxidu titaničitého s tým, že tieto frakcie boli oddelené z pôvodnej suroviny triedením veľkosti čiastočiek, penivou flotáciou, magnetickým oddeľovaním a podobne. Podľa jedného vyhotovenia tohto vynálezu sa stupeň drvenia vykonáva pred kalcinovaním. Tvrdí sa, že stupeň drvenia je nutný so zreteľom na zníženie veľkosti čiastočiek, so zreteľom na použitie produktu, obohateného oxidom titaničitým. Kalcinovaný produkt má jasnosť v rozsahu asi 70 až 82 %, obsah oxidu titaničitého je nad 2 %. Produkt s nízkou jasnosťou je dodávaný na trh pod obchodnou registrovanou značkou OPACITEX. Výroba takejto pigmentu oddeľovaním z kaolínovej suroviny s nízkou jasnosťou je opísaná v U.S. patentovom spise 5 371 051, Pope a spol.

V U.S. patentovom spise 4 381 948 opisujú McConnell a spol. spôsob výroby kalcinovaných kaolínových pigmentov s vysokou jasnosťou a nízkym oderom, ktoré sa vyznačujú mimoriadne vysokou schopnosťou rozptyľovať svetlo (nad pojem nepriehľadnosti), vysokou jasnosťou GE najmenej 93 % a nízkym oderom (Valley Test Method), a to pri použití ako filtračný papier. Postup spočíva v použití surovej hlinky s obsahom nie nad 0,5 % oxidov, tvoriacich sklo, nie viac ako 1,5 % oxidu železitého a nie viac ako 2 % oxidu titaničitého s tým, že sa oddeľuje frakcia čiastočiek s veľmi jemnou veľkosťou z takejto suroviny, t. j. frakcia, ktorá je zo 100 % hmotnostne jemnejšia ako 1 μ m.

Nasledujú inak bežné stupne sušenia, práškovania, kalcinovania a opäť práškovania. Vo všetkých dokladových príkladoch sa spracováva ako surovina tvrdý kaolín. Najvyššia dosiahnutá jasnosť je klasifikovaná ako 94,3 %. Z patentu sa možno dozvedieť, že tiež sa dá použiť mäkký kaolín ako surovina (Georgia kaolín), identifikovaný ako surovina s 50 až 60 % čiastočiek pod 2 μ m. Ale vynálezcovia podotýkajú, že v takomto prípade môže takáto surovina obsahovať dostatočne čiastočiek pod 1 μ m, aby to vynútilo nákladné spracovávanie. Táto skúsenosť je dostatočná na to, aby sa nevynakladalo mnoho cennej práce na zistenie, do akej miery možno využiť mäkké kaolíny.

Ďalej potom v patentových spisoch nejde o problém v súvislosti s využitím veľmi jemnej frakcie pri použití mäkkého kaolínu práve so zreteľom na koncentráciu sfarbených nečistôt, najmä zlúčenín titánu, v najjemnejších frakciách mäkkého kaolínu.

V staršom patentovom spise U.S. 3 014 836 uvádza Proctor, že veľkosť čiastočiek kalcinovaného kaolínu ako produktu je závislá od veľkosti čiastočiek nekalcinovaného kaolínu ako prísunu a že tento prísun má byť zbavený abra-

zívnych nečistôt so zreteľom na výrobu kalcinovaných hliniek s nízkym oderom. Najvyššia hodnota GE jasnosti bola 93 %.

V U.S. patentovom spise 3 519 453 mechanicky delaminuje Morris a spol. zhluky surového kaolínu a kalcinuje na stav metakaolínu v snahe dosiahnuť nízky oder, hodnota GE jasnosti bola pod 90 % Slepetya a kol. silne zomleťajú zhluky hrubého kaolínu tak, aby získali frakcie zomletého kaolínu, kde by čiastočky boli v podstate bez všetkých jemnejších pod 1 μ m, a to v dôsledku vlastného mletia a drvenia. Potom autori kalcinujú kaolín na metakaolín za cenu ultranízkého oderu (Einlehner), jasnosť zodpovedala asi 90 %.

Takže kalcinovaný kaolín s ultravysokou jasnosťou 95 - 96 %, ba i vyššie, bol opisovaný ako kalcinovaný kaolín charakterizovaný nízkym oderom (podľa rôznych postupov počítajúc do toho dnes zastaraný Valleyov spôsob), vysokou nepriehľadnosťou alebo ich kombináciami. Pred týmto teraz opisovaným vynálezom boli dosahované hodnoty jasnosti nad 95 % iba pri postupe frakcionovania surového mäkkého kaolínu rôznymi stupňami, čo sa prejavilo ekonomicky nezaujímavými výťažkami a nie bezprostredným vznikom kalcinovaných kaolínových pigmentov, ktoré by sa vyznačovali dostatočným rozptýlením lesku na použitie pre papier v kombinácii s extrémne nízkymi hodnotami oderu, ako sa to dnes požaduje v priemysle papiera. Na druhej strane sa dosahovali vysoké výťažky pri použití tvrdých surovín, ale nedosiahli sa produkty s jasnosťou 96 %. Drvenie a/alebo delaminovanie pred kalcinovaním je dosiahnuté pri kaolíne, nie však pri postupoch, ktoré by vyústili v pigmentoch s jasnosťou nad 95 % za vysokých výťažkov, napríklad zisku nad 45 %, prepočítané na hmotnosť čiastočiek jemnejších ako 1 μ m v surovine.

Podstata vynálezu

Spôsob výroby kalcinovaného pigmentu s jasom GE aspoň 95 %, s oderom podľa Einlehnera pod 25 a s bielou farbou meranou hodnotou L väčšou ako 98 z mäkkej kaolínovej hlinky spočíva podľa vynálezu v tom, že sa

a) drvením získa mäkká kaolínová surovina alebo jej frakcia obsahujúca hmotnostne 50 až 80 % častíc s priemerom menším ako 2 μ m a obsahujúca, vzťahnuté na suchú hmotnosť, prípustne hmotnostne až 1,8 % oxidu titaničitého a až 0,8 % oxidu železitého a bez sludy, kremeňa, kryštalického oxidu kremičitého a smektického minerálu,

b) miesi sa v prítomnosti vody s časticovým drviacim materiálom na zníženie veľkosti hmotnostne 95 až 100 % častíc pod 2 μ m,

c) odstraňujú sa častice väčšie ako 2 μ m sedimentáciou alebo odstredením do hmotnostne 95 až 100 % častíc je menších ako 2 μ m a 88 až 92 % častíc menších ako 1 μ m,

d) produkt sa kalcinuje na aspoň 40 % hmotnosti suroviny zo stupňa a),

e) suší sa rozprašovaním a znovu sa prevedie na prášok.

Výhodne sa selektuje surovina obsahujúca hmotnostne 50 až 65 % častíc s priemerom menším ako 2 μ m bez sludy, kremeňa, kryštalického oxidu kremičitého a smektického minerálu a medzi stupňom (a) a (b) sa uskutočňuje pevná flotácia, selektívna flokulácia alebo jej kombinácia.

Je teda vyvinutý jednoduchý spôsob spracovania kaolínovej hlinky za získania kalcinovaného pigmentu tak s nízkym oderom, ako i s ultravysokou jasnosťou GE (najmenej 95,0 %, výhodne najmenej 95,5 %, a najvýhodnejšie najmenej 96,0 %) a s vysokým rozptýlením svetla s použitím

novej kombinácie stupňov s výsledkom pozoruhodne vysokých výťažkov kalcinovaného produktu.

Spôsob sa opiera o voľbu rozdrvenej mäkkej kaolínovej suroviny, obsahujúcej od asi 50 do asi 60 % hmotnostne čistočiek jemnejších, ako sú 2 µm, alebo - a to výhodne - o frakcie rozdrvenej mäkkej kaolínovej suroviny s obsahom od asi 60 do asi 85 % hmotnostne čistočiek jemnejších pod 2 µm s tým, že suroviny alebo frakcie suroviny v sebe spájajú tieto kombinácie vlastností: obsah železa (ako oxid železitý) pod 0,80 %, výhodne pod 0,60 % hmotnostne, najvýhodnejšie pod 0,45 % hmotnostne, obsah oxidu titaničitého hmotnostne pod 1,80 %, výhodne pod 0,75 % a najvýhodnejšie pod asi 0,50 % hmotnostne. Zložka pod 2 µm v rozdrvenom materiáli obsahuje menej ako celkom 2,0 %, výhodne menej ako 1,0 % a najvýhodnejšie menej ako 1,0 % ktorejkoľvek z ďalej uvedených nečistôt: slúdy, kremeň, kristobalit (alebo akákoľvek iná forma oxidu kremičitého) alebo smektit (montmorillonit), ďalej pod asi 1 % hmotnostne zvolenej rozdrvenej suroviny je zložený z čistočiek väčších ako 43 µm.

Pokiaľ je obsah oxidu titaničitého vo zvolenej surovine alebo frakcii suroviny pod 1 %, je nutné čistenie fyzikálnymi alebo fyzikálno-chemickými prostriedkami, výhodne vložkovacou flotáciou, magnetickým oddelením za vysokej intenzity, selektívnym flokulovaním alebo ich kombináciami tak, aby sa odstránili oddelené čistočky oxidu titaničitého, v niektorých prípadoch i skryté čistočky železných minerálov. Čistá (alebo čistená hlinka) sa môže potom premiešavať za prítomnosti vody s prípadnými členivými a rozdrvujúcimi prostriedkami, ako sú napríklad sklenené črepy, piesok, zrná z oxidu hlinitého alebo zirkoničitého, a to s úmyslom zvýšiť obsah čistočiek veľkosti 2 µm najmenej o 20 %, výhodne 25 až 30 %, v prípade rozdrvenej suroviny najmenej o 10 % a výhodne od asi 15 do 20 % v prípade frakcionovanej suroviny, či vyústi v rozdrvenom materiáli, ktorý je z najmenej 75 %, výhodne 80 až 87 % jemnejší ako 1 µm. Takže ako výsledok zomletia sa získa produkt formou medziproduktu - ktorý obsahuje podstatné hmotnostné množstvo čistočiek pod 1 µm. Čistočky jemnejšie pod 1 µm v rozdrvenom kaolíne obsahujú rovnako tie čistočky v prv čistom či čistenom kaolíne, ktoré boli prítomné v prírodnej hlinke. Kaša rozdrvenej hlinky sa potom frakcionuje so zreteľom na odstránenie čistočiek nad 2 µm s úmyslom odstrániť najmenej 95 %, výhodne 100 % hmotnostne čistočiek nad 2 µm za minimalizovania odstránenia čistočiek pod 1 µm. Takto pripravené frakcie čistočiek s jemnou veľkosťou sa potom spracovávajú sériou bežných stupňov, teda prípadne bielením, sušením, práškovaním, kalcinovaním a novým práškovaním.

Podľa jedného vyhotovenia tohto vynálezu (s použitím rozdrveného, ale nefrakcionovaného mäkkého kaolínu ako suroviny) zahrnuje postup tieto ďalej uvedené stupne:

a) Pridáva sa surovina z rozdrveného mäkkého kaolínu, ktorá pozostáva z 50 až 65 % hmotnostne z čistočiek pod 2 µm a obsahuje v podstate všetky čistočky veľkosti pod 1 µm v rozdrvenej prírodnej hlinke, pričom rozdrvená surovina obsahuje 0 až 1,8 % hmotnostne oxidu titaničitého, 0 až 0,8 % hmotnostne oxidu železitého, prepočítané na sušinu rozdrvenej suroviny a obsahuje veľmi málo slúdy, kremeňa alebo ďalších minerálov povahy oxidu kremičitého alebo montmorillonitu,

b) odstráni sa farebné nečistoty selektívnou flokuláciou, vložkovou flokuláciou alebo ich kombinovaním s tým, že sa obsah oxidu titaničitého zníži pod 1 %, pokiaľ tento obsah v stupni a) prevyšuje 1 %,

c) mieša sa rozdrvená kaolínová hlinka za prítomnosti vody s drobnými drviacimi čistočkami, až je veľkosť čistočiek z 85 až 92 % hmotnostne nižšia ako 2 µm,

d) odstráni sa dostatočné množstvo čistočiek nad 2 µm z produktu zo stupňa c) sedimentáciou alebo odstredením za vzniku produktu, ktorým sú z asi 95 až 100 % čistočky pod 2 µm a asi 88 až 92 % jemnejšie ako 1 µm s tým, že sa tak obstará kalcinovaný prísun, zodpovedajúci najmenej 40 % hmotnostne hlinke zo stupňa a) a prípadne sa takto frakcionovaná hlinka bieli,

e) produkt zo stupňa d) sa suší rozprašovaním, práškovaním, úplným kalcinovaním a znova práškovaním zvyčajným spôsobom a

f) získava sa tak kalcinovaný produkt s hodnotou GE jasnosti najmenej 95 % oderom (Einlehner) pod 25 a s bielou farbou. (Hodnota L je vyššia ako 98.)

Podľa výhodného vyhotovenia zahrnuje zlepšený spôsob pigmentu z kaolínovej hlinky s ultravysokou jasnosťou a nízkym oderom zo suroviny mäkkého kaolínu tieto stupne:

a) zvoli sa ako surovina mäkká kaolínová hlinka, ktorá obsahuje menej ako celkovo 1 % hmotnostne kremeňa či ďalších kryštalických minerálov povahy oxidu kremičitého, slúdy a smektitov vo frakcii pod 2 µm s tým, že táto surovina obsahuje pod 0,8 % oxidu železitého a menej ako 1,8 % oxidu titaničitého po odstránení drviny v stupni b),

b) odstráni sa drvina z uvedenej suroviny,

c) frakcionuje sa takto pripravená surovina, zbavená drviny a izoluje sa tak frakcia jemnej veľkosti, výhodne od 60 do 85 % hmotnostne, výhodne asi 76 až 82 %, napríklad asi 80 % hmotnostne čistočiek menších ako 2 µm,

d) frakcia zo stupňa c) sa upraví flotáciou, selektívnou flokuláciou alebo ich kombináciou so zreteľom na odstránenie farebných nečistôt, a získa sa tak vylepšená frakcia hlinky, ktorá obsahuje 0 až 0,8 % oxidu titaničitého a 0 až 0,8 oxidu železitého,

e) táto vylepšená frakcia kaolínu sa mieša s drobnými drviacimi čistočkami, až 95 až 100 % hmotnostne predstavujú čistočky najmenej pod 2 µm,

f) odstráni sa dostatočné množstvo čistočiek nad 2 µm z produktu zo stupňa e) s tým, že výsledkom je kalcinovaný prísun s čistočkami z asi 90 až 95 % pod 1 µm a predstavuje najmenej 50 % hmotnostne z rozdrvenej suroviny zo stupňa b) s prípadným ďalším bielením,

g) produkt zo stupňa f) sa suší rozprašovaním,

h) produkt zo stupňa g) sa práškuje, dokonale kalcinuje a znova práškuje zvyčajným spôsobom, a

i) získa sa tak kalcinovaný produkt s jasnosťou GE najmenej 95 %, oderom (Einlehner) pod 25 a bielej farby (hodnota L najmenej 98).

Naposledy uvedené uskutočnenie postupu je výhodné preto, že dovoľuje podstatne vyššie využitie hlinky, hodiacej sa ako kalcinovaný prísun. Tento vylepšený výsledok prevádzky je daný tým, že sa odstráni viac čistočiek veľkosti pod 1 µm, ako vznikajú počas drvenia, ak sa pracuje s prísunom, ktorý sa frakcionuje tak, že sa odstránia čistočky nad 2 µm pred drvením. Odstránenie hrubej frakcie pred delaminovaním zlepšuje výťažky i celú ekonomiku stupňa drvenia.

Kalcinované kaolínové pigmenty podľa tohto vynálezu sú charakterizované jasnosťou GE najmenej 95 % (zvyčajne 95,5 až 96,8 %), oderom (Einlehner) pod 27, výhodne pod 22 mg, typicky 19 až 21 a rozptýl svetla, ako sa stanoví známym postupom testom s čiernym sklom, zodpovedá najmenej 0,2 m²/g, zvyčajne 0,312 až 0,317 m²/g. Pigmenty majú bielu farbu s väčším modrým odtieňom ako bežné obchodné kalcinované kaolíny s jasnosťou 93, vyrobené z

tvrdých surovín. Typické hodnoty sfarbenia sú: $L^* = 97,44$, $a^* = 0,58$, $b^* = 2,84$. Veľkosť častí je typicky 97 až 100 % pod 5 μm , 84 - 88 % pod 2 μm a 55 - 65 % pod 1 μm .

Interagregátové pórové objemy sú od 0,9 do 1,4 cm^3/g pri priemere pórov od 200 do 400 nm, výhodne 1,0 a až 1,3 cm^3/g pri priemere 250 až 350 nm, ako to vyplývalo z meraní ortuťovou porozometriou.

Kalcinované kaolínové pigmenty podľa tohto vynálezu sa hodia na krytie i plnenie mnohých produktov z oblasti papiera a kartónov. Pigmenty sa rovnako hodia ako prísady do pigmentov vo farbivách, plastických hmotách a kaučuku. Najvýhodnejšie použitie v súčasnosti je plnenie nekrytých špeciálnych papierov, ako sú tlačiarenské papiere najvyššej klasifikácie a recyklované vlákna obsahujúce tlačiarenský papier. V takomto prípade sú však základnou alternatívou v porovnaní s hydratovaným oxidom hlinitým a zraňanými kremičitanmi.

Je dobre známe v tomto odbore, že ak sa kaolínová hlinka kalcinuje, podlieha celej sérii charakteristických zmien zistiteľných diferenčnou tepelnou analýzou (DTA). Za teploty asi 450 až 650 $^{\circ}\text{C}$ prebehne silne endotermická dehydratačná reakcia s konverziou na materiál, známy ako metakaolín. Štádium metakaolínu sa bežne vyhodnotí testovaním rozpustnosti v kyseline, pretože oxid hlinitý v hlinke je v skutočnosti dokonale rozpustný v silnej anorganickej kyseline. Napríklad: asi 45 % hmotnostne metakaolínu sa rozpustí v 18 %-nej kyseline chlorovodíkovej. Naopak, však v hydratovanom kaolíne je rozpustnosť oxidu hlinitého ako zložky veľmi malá. Ďalej potom, ak sa kaolín kalcinuje za endotermickú medzu pri vyšších teplotách, dôjde k charakteristickej exotermickej reakcii s fázovou transformáciou, ktorá sa prejaví nápadne zníženou rozpustnosťou oxidu hlinitého. Po ďalšom kalcinovaní kryštalizuje mulit. Pri praktickom vykonávaní tohto vynálezu nedôjde k tvorbe mulitu, ktorý je ošerný.

Kalcinované kaolínové pigmenty sa používajú niekoľko desaťročí v mnohých priemyselných odvetviach, ako je krytie a plnenie papiera, ďalej ako sú farbivá, plastické hmoty, atď. Pri týchto aplikáciách sa prejaví pri konečných produktoch celý rad žiaducich vlastností: jasnosť, nepriehľadnosť, krycia schopnosť, pevnosť (v prípade plastických predmetov), trenie (v prípade papiera). Krytie a plnenie papiera vyžaduje takmer výlučne jemné a dokonale kalcinované kaolínové pigmenty, ako je pigment ANSILEX 93 s jasnosťou 93 % (Engelhard Corporation). K tomu pozri napríklad U.S. patentový spis 3 586 523, Fanselow a spol., kde sa opisuje výroba takýchto pigmentov z ultrajemných terciárnych tvrdých kaolínov. S prihliadnutím na vysokú jasnosť a vlastnosti pri rozptyle svetla týchto jemných, dokonale kalcinovaných kaolínových pigmentov je ich prvoradou úlohou pri použití papierenskom priemysle zaistiť nepriehľadnosť a jasnosť, často náhradou za oveľa nákladnejšie pigmenty na podklade oxidu titaničitého a tie možno rovnako použiť na vylepšenie týchto funkčných vlastností.

Hoci sú tieto plne kalcinované kaolínové pigmenty, získané kalcinovaním ultrajemných tvrdých kaolínov, menej ošerné v porovnaní s ďalšími kalcinovanými kaolínovými pigmentmi, sú pomerne ošerné v porovnaní s dostupnými nekalcinovanými kaolínovými pigmentmi. Tak napríklad bežný tzv. „nízkooderný“ kalcinovaný kaolínový pigment, ako je pigment dostupný pod obchodným označením ANSILEX 83, je charakterizovaný typicky odernou hodnotou (Einlehner) asi 20 mg. Oderný test Einlehner sa teraz všeobecne používa v priemysle a nahradil starší test Valley.

Prakticky povedané: vysoký oder sa prejaví zvýšeným oderom bronzového podkladu za tvorby zvrásnenia na papierenských strojoch, za otupovania papierenských pozdĺž-

nych nožov, za zvlňenia tlačiarenských dosiek, kedykoľvek príde do styku s papierom, obsahujúcim jemné kalcinované pigmenty v krycích prípravkoch a všeobecne povedané, zvrásňujú každý možný povrch, ktorý príde do styku s týmito pigmentmi. Výrobcovia papiera stále naliehajú na domáhajú nižšieho oderu so zreteľom na ich potreby.

Jasnosť kalcinovaných kaolínových pigmentov je veľmi značne ovplyvňovaná sfarbujuúcimi nečistotami. Za dve z najdôležitejších nečistôt v technológii kaolínových pigmentov možno pokladať oxidy železa a titánu. Prakticky povedané, dokonale kalcinované kaolínové pigmenty, pripravené z jemných tvrdých kaolínových surovín zo strednej Georgie, ako sú tie uvedené v U.S. patentovom spise 3 586 523, sú z hľadiska znečistenia železom a titánom charakterizované obsahom asi 0,90 až 1,1 % oxidu železitého a 1,0 až 1,8 % oxidu titaničitého. Hoci úloha sfarbujuúcich nečistôt pri hodnotení jasnosti kalcinovaných kaolínových pigmentov bola známa, neboli oboznámení až doteraz úspešní pri využití tejto znalosti, aby bolo možno zaviesť na trh kalcinované kaolínové pigmenty s ultravysokou jasnosťou, t. j. GE 96 % jasnosťou či viac, a to v kombinácii s nízkym oderom a dobrým potenciálom z hľadiska nepriehľadnosti.

Tento vynález využíva drvenie hrubých kaolínových zložených doštičiek na rozdiel od delaminovania, aby tak dospelo k cenným plne kalcinovaným kaolínovým pigmentom. Výrazy „delaminovanie“ a „drvenie“, ako sú tu používané, sú rôzne. Nánosy mäkkých hliniek obsahujú oddelené doštičkové kaolínové častice ako i „zložené doštičky“, obsahujúce usporiadané kaolínové doštičky. Tieto usporiadané kaolínové doštičky sa hromadia v častiach pod 2 μm mäkkých kaolínových surovín. K tomu pozri napríklad Morris a spol., patentový spis a U.S. patentový spis 3 743 190, Whitley. Pri vykonávaní delaminovania týchto zložených doštičiek sa rozdrvenie kaolínu vykonáva za starostlivo kontrolovaných podmienok intenzity. Zámerom delaminovania je zistenie styčnej energie, ktorá práve stačí na rozštípenie kaolínových doštičiek, tvoriacich zhľuky bez toho, aby došlo k ich ďalšiemu lámaniu. Takto získané delaminované častice sú vysoko kryštalické. Zmyslom drvenia, ako sa vykonáva podľa tohto vynálezu, je dosiahnutie určitého stupňa zmenšenia za dosiahnutia najvyššieho výťažku častí potrebných (teda jemnejších) veľkosti, t. j. 1 μm a menej.

Rozdiel je najnázornejšie zrejmý z porovnania častí jemnejších ako 2 μm (podľa stanovenia bežným sedimentačným postupom). Pri delaminovaní je vzostup obsahu častí jemnejších ako 2 μm všeobecne minimálny. Pri drvení, pri najmenšom drvení, ako je zahrnuté do praxe podľa tohto vynálezu, je zvýšenie obsahu častí jemnejších ako 2 μm podstatné. Ide spravidla o niečo menej ako 30 % hmotnostne, ak sa pracuje s rozdrvenou surovinou a asi 15 až 20 % hmotnostne, ak sa pracuje s frakciou č. 2 (80 % hmotn. častí pod 2 μm).

Niektoré prostredia pri drviacich postupoch, napríklad sklenené mikročastice, (U.S. patentový spis 3 743 190) v skutočnosti vykonávajú delaminovanie, hoci je použitý výraz drvenie. Je to dané textom patentu.

Pri technológii kaolínových pigmentov je dobre známe, že množstvo oxidov železa a titánu v mäkkých hlinkách strednej Georgie sa podstatne zníži, ak sa zväčší veľkosť častí v hlinke. Pozri rovnako Gunn a spol., patentovom spise tu prv. Inými slovami sa tieto nečistoty koncentrujú vo frakciách častí jemnej veľkosti počas frakcionovania mäkkých hliniek. Hoci náš postup využíva v podstate všetky jemné častice (napríklad častice veľkosti pod 1 μm v prírodnej mäkkej hlinke), najväčšia časť jemných častí použitých v kalcinovanom prvode nášho

postupu bola vykonaná typicky drvením hrubších kaolínových produktov, majúcich nižší obsah farebných nečistôt, ako prírodné frakcie suroviny pod 1 μm . Takže musíme drviť rozdrvenú surovinu alebo frakcie rozdrvenej suroviny s nízkym obsahom železa napríklad pod 0,6 % hmotnostne, a to so zreteľom na zaistenie nízkeho obsahu železa v získanom kalcinovanom právode. Výhodne je rozdrvená frakcia alebo frakcia použitá ako drvený prísun pri našom postupe obohatená vložkovou flotáciou a podobne, aby došlo k ďalšiemu odstráneniu nežiaducich tak titánu, ako železa pred drvením. Najmä titán je citlivý na odstraňovanie fyzikálno-chemickými postupmi, ako je vložková flotácia.

Hlinka sa stredne zomelie tak, že sa čiastočky kaolínu rozdrví do situácie, keď podstatný podiel predstavuje vhodnú veľkosť na výrobu jemne kalcinovaných pigmentov po minimálnom odstránení nadmernej veľkosti frakcionovaním. Všetky hodnoty veľkosti čiaštočiek boli tu stanovené sedimentáciou s použitím analyzátora veľkosti čiaštočiek SEDIGRAPH 5100. Typicky sa dávka kaolínu zomelie tak, že najmenej asi 85 % hmotnostne čiaštočiek je pod 2 μm , výhodne najmenej 90 % hmotnostne pod 2 μm s následným delením sedimentáciou tiažou alebo odstredením na frakciu, kde typicky asi 85 % až asi 95 % hmotnostne tvoria čiaštočky veľkosti pod 1 μm . Presnosť merania 1 μm a 2 μm zodpovedá asi $\pm 2\%$.

Použitím vopred frakcionovanej hlinky ako prísun do drviaceho zariadenia - čo je protiklad proti drvenému, ale nefrakcionovanému prísunu, sa dosiahne zlepšené získanie čiaštočiek pod 2 μm pri klasifikačnom stupni, ktorý nasleduje po drvení. Jemne zomletá frakcia sa zachytí, premyje, disperguje, suší rozstrekovaním, práškuje, kalcinuje a práškuje znova. Ak je potrebné, možno aplikovať magnetické delenie s vysokou intenzitou, flotáciou či akýkoľvek iný užitočný postup na hlinku výhodne po drvení, keď už niektoré vnútorne uzatvorené nečistoty boli zomletím odstránené.

Vhodným kaolínovým prísunom sa chápe podiel, získaný čistením nefrakcionovanej, ale rozdrvenej kaolínovej suroviny (asi 50 až 60 % hmotnostne čiaštočiek pod 2 μm) ako vložkovou flotáciou, keď sa odstránia sfarbené nečistoty, napríklad s použitím postupu, opísaného v U.S. patentovom spise 4 492 628, Young a spol. (na opísaný postup sa tu odkazuje). V priemysle hliniek je tento postup označovaný ako TREP.

Odporúčajú sa flotačné postupy, ako je ultraflotácia (napríklad U.S. patentový spis 2 990 958), ktoré pracujú s vopred frakcionovaným prívodom (na rozdiel od celkového, nefrakcionovaného prísunu, používaného pri TREP).

Pri prispôbení ultraflotácie spôsobu podľa vynálezu sa rozdrvená surová hlinka frakcionuje na typickú kryciu hlinkovú frakciu č. 2, t. j. frakciu, kde asi 80 % hmotnosti tvoria čiaštočky pod 2 μm . Frakcia, ktorá zostáva po oddelení krycej frakcie, sa môže využiť kdekoľvek v zariadení na rafináciu kaolínu.

Magnetické separátory s vysokou intenzitou (HIMS jednotky) možno využiť s flotovaným, ako i neflotovaným prísunom hlinky na paramagnetické odstránenie sfarbených nečistôt, výhodne pred drvením.

Ultrajemný tvrdý kaolín, používaný pri výrobe ANSILEX-u 93 a podobných kalcinovaných kaolínových pigmentov, dodávaný inými producentmi kaolínu, nie je vhodný ako jediný zdroj kaolínu pri postupe podľa tohto vynálezu. Výsledkom týchto jemne členených frakcií (asi 90 % hmotnostne pod 1 μm) z tohto ultrajemného kaolínu nie je pigment s požadovanou jasnosťou po kalcinovaní s použitím súčasnej dostupnej technológie na zošľachtovanie kaolínu. Dosahuje sa zvyčajne jasnosť asi 93 - 94 %. Ale takéto pigmenty môžu mať potrebnú nízku hodnotu oderu

(Einlehner). Podobne drvenie plne kalcinovaných pigmentov s vysokou jasnosťou (t. j. následné drvenie vopred kalcinovaných kaolínových pigmentov) nevýsti do jemného kalcinovaného kaolínového pigmentu, ktorý by zlučoval v sebe jedinečnú kombináciu vysokej jasnosti a nízkeho oderu s výbornou účinnosťou pri plnení a krytí papiera.

Drvenie sa vykonáva s členenými čiaštočkami tvrdého drviaceho prostriedku, výhodne potom za prítomnosti vody. Tento typ postupu sa zvyčajne označuje ako „drvenie za vlhka“. Prívod sa výhodne realizuje formou vodnatej formy, ktorá je dostatočne tekutá, aby mohla byť čerpaná a vedená drviacim zariadením. Obsah pevných čiaštočiek hlinky počas drvenia je typicky 20 až 25 % hmotnostne.

Zvyčajne sa používa disperzné činidlo pre hlinku, aby sa dosiahol dostatočný sklz pevných látok s použiteľnou tekutosťou v drviacom zariadení. Výhodným disperzným činidlom je amónna soľ kyseliny polyakrylovej, ale môže sa použiť i sodná soľ tej istej kyseliny či iné organické dispergačné činidlá pri takomto spracovávaní kaolínových pigmentov. Použitie množstvo dispergačného činidla býva zvyčajne 0,05 % až 0,10 % prepočítané na hmotnosť hliny. Nadbytok dispergačného činidla nad tým množstvom, ktorý je nevyhnutný na dobré dispergovanie, sa môže použiť na začiatku mlecieho postupu (alebo prívodu zomielaného, ak ide o kontinuálny postup), aby tak bolo možné novo upraviť povrchovú plochu počas postupu drvenia.

Drviacim prostredím má byť tvrdý členený minerál, ktorý nesfarbuje prísun hlinky a nezanecháva zjavnejšie zvyšky na zomletej hlinke. Hustota drviaceho prostredia je výhodne najmenej 2,4. Výhodným prostredím sú sklenené guľôčky 425 až 850 μm .

Ako príklady ďalších zomielacích pomocných prostredí možno uviesť oxidy hlinité a zirkoničité, malé keramické guľôčky, hrubý piesok, plastické valčeky, korálky alebo guľôčky z nylonu, kopolyméry styrénu a divinylbenzénu, polyetylén či ďalšie plastické hmoty. Zomielanie sa má vykonávať v zariadení, ktoré nie je poškodzované drviacim pomocným prostredím, výsledkom by mohlo byť sfarbovanie drveného hlinkového prísunu.

Najvýhodnejším zomielacím prostredím sú sklenené guľôčky 300 až 850 μm . Objem guľôčok v pomere k hlinkovej kaši sa pohybuje všeobecne medzi 20 až 70 %, najvýhodnejšie medzi 35 % až 50 %. Prísun hlinky do postupu sa má ovládať tak, aby sa pohyboval medzi 20 % až 50 % pevných látok. Ale najvýhodnejšie podmienky možno často dosiahnuť v rozsahu 35 až 45 % pevných látok.

Vhodné zariadenie na tento postup obsahujúce zvislé prekážky a typický pomer výšky k priemeru je nad 1,0, najlepšie 1,5 až 2,0. Takéto zariadenie je vybavené miešacím systémom, obsahujúcim väčší počet miešacích prvkov napojených na zvislú skrutku. Počet miešadiel a ich oddelené usporiadanie sa musí zvoliť ako najlepšie s prihliadnutím k špecifickým podmienkam postupu, aby sa tak využili potrebné spojené strižné sily i prívod nárazovej i trecej energie, čo je nutné na prekonanie Van der Waalsových síl, držiacych jednotlivé doštičky v zomknutom usporiadaní. Prívod energie nutnej na delaminovanie bude kolísat so zreteľom k rozdielom medzi surovinami, podmienkami postupu s prihliadnutím na zariadenie. Zvyčajne je potrebné na tonu hlinky vedenej do delaminátora 7,46 až 37,30 kW/h.

Môžu sa použiť bežné procesné stupne pred vykonávaním postupu i po vykonávaní postupu, ako sú flotácia, selektívne vyvložkovanie, magnetické delenie, vložkovanie/filtrácia, bielenie a sušenie rozprašovaním.

V nasledujúcich príkladoch bolo delaminovanie vykonávané s použitím štandardného delaminátora s miešadlom s použitím sklenených guľôčok v pomere k obsahu pevných

látok medzi 20 až 30 %. Obsah guľôčok v delaminátore zodpovedal 45 až 50 %. Delaminovanie bolo vykonávané systémom dávkovania 30 až 60 minút. Suspenzia delaminovaného kaolíneho pigmentu bola bielená hydrosiričitanovým kúpeľom, aby sa vyhovelo špecifikovanej jasnosti a vločkovana kyselinou sírovou (konečné pH 3,5) a oxidom hlinitým v množstve 3 kg na tonu sušiny hlinky, a to pri filtrovaní. Filtrovanie v nasledujúcich príkladoch bolo vykonávané na kolesových filtroch, podiel z filtra bol premýty a redispergovaný s použitím na dispergovanie kalcinovaný uhlíčan sodný a polyakrylát. Nasledovalo sušenie rozstrekovaním.

Čas potrebný na zomlievanie je závislý od špecifických mechanických detailov drviaceho zariadenia (veľkosť guľôčok, špecifická hustota, náplň, pevné podiely hlinky, intenzita miešania, atď.). Ďalej hrá svoju úlohu hrubosť prísunu hlinky. Zvyčajne sa čas nevyhnutný na drvenie pohybuje od 20 do 60 minút s použitím laboratórnej miešačky. V prevádzkovom postupe je priemerná doba retencie asi 40 až 60 minút.

Jemné čiastočky zomletej hlinky sa vedú odstredivkou, kde sa odstránia čiastočky väčšie ako 2 µm a potom sa prípadne ďalej čistia magnetickým delením a zjasnia v bieliacom kúpeľi, hoci z hydrosiričitanu sodného (ditiionit). Potom sa hlinka filtruje a premyje, podiel z filtra sa disperguje výhodne v amónnej soli kyseliny polyakrylovej prv, ako sa suší rozprašovaním. Pred vlastnou konverziou na celkom kalcinovaný kaolín sa musí zomleť hlinka práškovať.

Bežné zvislé i horizontálne rotačné kalcinátory možno využiť na výrobu bežných kalcinovaných kaolíkových pigmentov s nízkym oďerom. Postup sa kontroluje tak, aby sa predišlo kalcinovaniu za dostatočne vysokej teploty, kedy by sa tvoril mulit. Vhodná teplota pri kalcinovaní sa pohybuje v rozsahu od 1 065 do 1 150 °C.

V príkladoch boli vzorky kalcinované na tvorených refraktérnych misách v muflovacej peci za teploty 1 065 až 1 150 °C počas 52 minút. Misy boli otočené o 180 ° po 30 minútach.

Po kalcinovaní sa materiál práškuje. V prípade laboratórnych vzoriek sa tento postup prevedie jedným priechodom mikropraškovacím mlynom vybaveným sitom s otvormi 0,508 mm. Inak pri prevádzkovom postupe to možno vykonať použitím mlyna Hurricane.

Ďalšie príklady sú pripojené len kvôli doloženiu postupu. Postupy testov boli použité na doloženie hodnôt, ako sú tu uvádzané. Citované patentové spisy sú tu pripojené ako odkaz. Inak:

Jasnosť G. E. = TAPPI T 646 cm-86

Rozptyl čiernym sklom: U.S. patentový spis 4 738 726, stĺpec 11, r. 34 - 52.

Veľkosť čiastočiek - sedimentácia s použitím analyzátoru veľkosti čiastočiek Sedigraph 5100: uvádzané hodnoty sú v mikrónoch (ekvivalent sférickému priemeru),

Hunterove hodnoty "L", "a" a "b" boli merané s použitím zariadenia a postupov, pozri U.S. patentový spis 5 011 534, Young a spol., stĺpec 8, r. 45 - 66.

Pri teste oderu (Einlehner) sa použije ako relatívna miera odernosti testovaného materiálu strata drôteného disku v styku s rotačným strojom na oderovú skúšku a testovaným materiálom. Podrobnosti postupu i zariadenia, ako boli použité na získanie hodnôt, uvádzaných v tejto prihláške, pozri U.S. patentový spis 5 393 340 už tu skôr.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

V tomto príklade sa opisuje výhodné vyhotovenie postupu podľa tohto vynálezu so zahrnutím stupňov úporného drvenia za vlhka frakcie č. 2 flotačne obohatenej kaolínovej hlinky s následným kontrolovaným odstránením čiastočiek nad 2 µm z rozdrvenej hlinky za dosiahnutia ultrajemných čiastočiek kaolínu s vysokou čistotou, ako sú vhodné ako kalcinovaný prívod na výrobu kalcinované kaolínu s jasnosťou 96 %. Pri kontrolnom teste, predstavujúcom spôsob výroby kalcinovanej hlinky s vysokou jasnosťou mimo rámec tohto vynálezu, bola frakcionovaná hlinka rovnakým spôsobom zošľachtená flotáciou s asi rovnakým rozložením veľkosti čiastočiek a použitá ako kalcinovaný prísun bez medzivložených stupňov drvenia a frakcionovania. Príklad dokladá tak zvýšenie výťažku produktu, ako i jeho kvality pri praktickom vykonávaní postupu podľa tohto vynálezu.

Pri týchto postupoch bol použitý ako surovina mäkký zrnený biely kaolín zo strednej Georgie. Surovina bola typu známeho v tom zmysle, že zaisťuje kryciu frakciu č. 2, zodpovednú za vylepšenie postupu vločkovou flotáciou, ako je známa pod označením ultraflotácia.

Surovina bola rozdrvená bežným spôsobom v drviči s použitím suroviny s obsahom 40 % pevných podielov v kaši. Prepad bol vedený do produkčného zásobníka. Rozdrvená surovina v produkčnom zásobníku bola zo 60,4 % hmotnostne jemnejšia ako 2 µm a obsahovala hmotnostne 1,78 % oxidu titaničitého a 0,36 % oxidu železitého. Jasnosť: 80,1 %, obsah drviny (nad 325 mesh): 0,949 %. Rozdrvená surovina bola dispergovaná v kremičitane sodnom a frakcionovaná bežným spôsobom na odstredivke na typický kaolínový prierez č. 2, t. j. 99,3 % jemnejšia ako 10 µm, 94,2 % jemnejšia ako 5 µm, 76,2 % pod 2 µm a 60,8 % jemnejšia ako 1 µm. Frakcionovanie dispergovaného prísunu bolo vykonané ultraflotáciou s úmyslom znížiť hladinu oxidu titaničitého bežným spôsobom s použitím kolektora s masťnými a živcovými kyselinami, kalcitovým nosičom a hydrosolovým disperzným činidlom povahy hliník/kremičitany za pH 8,1. Vyčistený kaolín zachytený ako produkt zo spodnej časti, mal nevybielenú jasnosť 86,3 % a obsahoval 0,47 % oxidu titaničitého a 0,44 % oxidu železitého.

Flotačnou úpravou sa odstráni časť hrubých čiastočiek; v dôsledku toho sa relatívny priemer jemných čiastočiek zvýši. Takže asi 1/3 oxidu titaničitého bola odstránená flotáciou, ale koncentrácia oxidu železitého sa zvýšila, pretože odstránenie hrubých čiastočiek sa prejavilo koncentrovaním jemných čiastočiek, bohatších na železo. Kombinovaný zisk zo stupňov drvenia a flotácie bol hmotnostne 60,7 %.

Postup podľa tohto vynálezu:

V zhode s týmto vynálezom sa vzorka (45 l) flotačne čisteného frakcionovaného kaolínu umiestni v delaminátore s 0,23 kg/t C-211 sodnej soli kyseliny polyakrylovej ako dispergačnej látky a 50 % z objemu lôžka 0,75 mm sklenných guľôčok, a to na hodinu. Veľkosť čiastočiek kaolínu vypusteného z delaminátora bola z 95,9 % pod 2 µm a 86,8 % pod 1 µm. Pretože hodnoty prísunu do delaminátora boli asi 76,2 % pod 2 µm a 60,0 % pod 1 µm, vzniklo asi 20 % hmotnostne ďalších čiastočiek jemnejších ako 2 µm v dôsledku drvenia; asi 26 % hmotnostne ďalších čiastočiek pod 1 µm v hlinke vzniklo počas tohto stupňa drvenia.

S úmyslom previesť flotačne vylepšený zomletý kaolín na vhodný kalcinovaný prívod sa tento medziprodukt frakcionuje na laboratórnej odstredivke za podmienok zvolených tak, že sa odstránia v podstate všetky čiastočky nad 2

μm za najvyššieho možného sústredenia čiaštočiek veľkosti pod 1 μm na použitie do kalcinovaného prísunu. Získaná jemná frakcia (prísun do kalcinovania) bola z 97,1 % jemnejšia ako 2 μm a z 88 % hmotnostne jemnejšia ako 1 μm. Táto jemná frakcia bola získaná do 21,1 % pevných podielov. Hrubá frakcia (nepotrebná) bola zo 71,0 % pod 2 μm a 41,9 % pod 1 μm. Na základe týchto dát bolo prepočítané, že stupeň získania čiaštočiek pod 1 μm z frakcionáčného stupňa bol 95,5 %. Celkový prepočítaný zisk kalcinovaného prísunu bol 57,9 % prepočítané na 60,7 % výťažok (hmotnostne) hlinky po rozdrvení a flotácii.

Získaná jemná frakcia bola biela bežným spôsobom (flokulovaním s kyselinou sírovou za pH 3,0 a bielením s použitím 2,7 kg/t hydrosiričitanu sodného. Kaša vybieleného kaolínu sa filtruje a preplachuje vodou s použitím pomeru asi 1 diel vody na 1 diel hlinky, mienené hmotnostne. Podiel z filtra sa disperguje pridaním 2,3 kg/t sodnej soli kyseliny polyakrylovej za pH 6,2 a s ďalším sušením rozprašovaním ako zvyčajne. Jasnosť kaolínu, sušeného rozprašovaním bola 90,7 %.

Kontrolný spôsob

Na účely porovnávania sa použila časť toho istého floatačne upraveného frakcionovaného kaolínu, použitého pri postupe podľa vynálezu (pozri vyššie), bola frakcionovaná na laboratórnej odstredivke na distribúciu čiaštočiek v podstate rovnakú, ako to bolo pri kalcinovanom prísune, opísaného skôr, t. j. 97,9 % pod 2 μm a 88,8 % pod 1 μm. Hrubá frakcia: 38,9 % pod 2 μm a 14,9 % pod 1 μm. Pri tomto teste nebola floatačne upravená hlinka vystavená stupňu drvenia pred alebo po flotácii. Takže všetky čiaštočky pod 2 μm a všetky čiaštočky pod 1 μm v prírode do kalcinovania boli pôvodom z kaolínovej suroviny, zatiaľ čo pri postupe podľa tohto vynálezu väčšina čiaštočiek pod 1 μm a podstatný podiel čiaštočiek pod 2 μm vznikol počas drvenia.

Zisk pre stupeň frakcionovania bol prepočítaný: 62 %. Celkový zisk na podklade 60,7 % regenerovania hlinky po drvení a flotácii bol iba 37,6 %.

Tento produkt bol potom bielený, filtrovaný a prepláchnutý, ako to bolo opísané, redispersovaný pri pH 56,3 s 2,5 kg/t toho istého polyakrylátového disperzného činidla a sušený rozstrekom.

V tabuľke I je zhrnutie vlastností prírodov do kalcinovania tak pri kontrolnom postupe, ako i postupe podľa tohto vynálezu.

Všetky vzorky sušené rozstrekom boli práškované trojitým priechodom mlynom MIKROPULVERIZER so sitom 0,5 mm, práškované produkty boli kalcinované na otvorených misách v muflovej peci 52 minút pri 1 160 °C a znova práškované v tom istom mlyne s použitím toho istého sita.

V tabuľke II sú porovnané vlastnosti kalcinovaných produktov.

Z údajov v tabuľke II je zjavné, že v prípade kontrolného postupu výroby kalcinovanej hlinky z hrubej flotovanej hlinky bola výsledkom jasnosť 96,1 % a hodnota rozptylu 294 čiernym sklom. Tieto hodnoty sú prijateľné na výrobu papiera, ale výsledkom postupu je pomerne vysoko oderná hlinka (26,1 mg Einlehnner) a takáto oderná hodnota je na výrobu papiera neprijateľná. Ďalej potom nepoužije výrobca hliniek normálne tento postup s prihliadnutím na nízke výťažky, 29,3 % v porovnaní s výťažkom 52,3 %, zvyčajne dosiahnuteľným pri použití tvrdého kaolínu za dosiahnutia kalcinovaného kaolínu s jasnosťou 93.

Prekvapujúci úspech, ktorý sa dosiahol postupom podľa tohto vynálezu, je vyjadrený zvýšením výťažku na 45,2 %, ďalej potom je o 20 % nižšia hodnota oderu (Einlehnner).

Výťažok 45,2 % znamená, že produkt je na výrobu hlinky prijateľný. Postup produkuje kalcinovanú hlinku s vysokou jasnosťou (96,1 %) a prijateľným rozptylom (283), čo pri kombinovaní s nízkym oderom (Einlehnner) asi 20 mg straty znamená produkt vysoko hodnotný pre spotrebiteľa papiera. Dosiahnutie vysokej jasnosti, nízkej hodnoty Einlehnner, prijateľného rozptylu a vysokého výťažku sú kľúčové faktory, ktoré znamenajú zreteľne spôsobilý obchodný produkt.

Tabuľka I - Vplyv postupu na vlastnosti kalcinovaného prísunu

Postup	Výťažok %, prepočítané na		Fe ₂ O ₃	TiO ₂
	frakciu	rozdrvenú surovinu	hmotn. %	hmotn. %
kontrolný	62	37,6	0,282	0,468
podľa vynálezu	95,5	50,7	0,207	0,468

Postup	Prívod, veľkosť čast. (μm)			
	0,3	0,5	1	2
	pod touto veľ., % hmotn.			
kontrolný	38,8	63,7	86,9	97,9
podľa vynálezu	33,6	62,1	88,8	97,1

Tabuľka II - Porovnanie vlastností kalcinovaných kaolíno-vých pigmentov

Postup	Jasnosť GE %	Oder (Einlehnner) %	Rozptyl (čiernym sklom) m ² /g	Poréznosť objem pórov cm ³ /g/pór (nm)
kontrolný	96,1	26,1	294	0,975/3000
podľa vynálezu	96,1	18	283	0,998/3000

Postup	Produkt, veľkosť čast. (μm)			
	0,5	0,75	1	2
	pod túto veľ., % hmotn.			
kontrolný	6,3	-	49,7	84,4
podľa vynálezu	4,3	-	38,2	68

Príklad 2

Inou možnosťou výroby kalcinovaných pigmentov s vysokou jasnosťou, nízkym oderom a dobrým rozptylom svetla je použitie bežne dostupného halozitu, čo je druh kaolínu, a to s vysokým stupňom čistoty. Obchodné vzorky tohto minerálu majú jasnosť 88 %, obsah oxidu železitého 0,31 % a oxidu titaničitého 0,12 %. Tento materiál sa práškujú trikrát sitom 0,99 mm, kalcinuje sa pri 1 065 °C po rôznu dobu v muflovej peci. Po kalcinovaní sa materiál práškujú dvojitém priechodom sitom 0,99 mm. Za predpokladu nemožnosti získať produkty s nízkym oderom pri predbežnom testovaní hlinky tohto pôvodu boli vzorky práškované trojitým priechodom sitom 0,99 mm, kým bol vykonávaný test Einlehnner. Takže práškovaný materiál bol rozmiešaný na obsah 15 % pevných látok a potom preosievavaný sitom s očkami 150 μm. Kalcinované pigmenty s jasnosťou nad 96 % GE boli nastavené počas kalcinovania 20 minút či viac, ale rozptyl svetla s použitím čierneho skla kolísal iba v rozmedzí 182 - 204, čo je veľmi málo z hľadiska účinnosti. Hodnoty oderu podľa Einlehnnera kolísali v rozsahu strát 37,2 až 41,5 mg strát. Hlinky z týchto vzoriek

nemajú kapacitu z hľadiska rozptylu svetla, sú príliš oderné, než ako by bolo potrebné na úseku najväčšieho počtu trhu s papierom.

Takže výsledkom čistého kalcinovania týchto kaolínových minerálov s vysokou jasnosťou i vysokou čistotou s nízkym obsahom železa i titánu je kalcinovaný pigment s vysokou jasnosťou, ale výsledkom nie je požadovaná nepriehľadnosť a nízky oder.

Príklad 3

Vykonal sa testy na zistenie výsledkov kalcinovania flotačne zhodnotených, ultrajemných kaolínových hliniek bez stupňa drvenia. Ultrajemné frakcie, iba kalcinovaním upravované, mali distribúciu veľkosti častočiek podobnú jemným frakciám, ktoré spracováva McConnel a spol., pozri ich patentový spis. Tieto frakcie sa získali z frakcií s jemnými častočkami kaolínu, čisteného s úmyslom odstrániť farebné nečistoty postupom TREP alebo ultraflotáciou. V prípade kaolínu, čisteného pomocou TREP bol všetok tento kaolín z mäkkej kaolínovej suroviny z Georgie. V prípade kaolínu čisteného ultraflotáciou bol ako prísun použitý v zmesi mäkký a tvrdý kaolín.

V oboch týchto testoch bola frakcia z 90 % veľkosti pod 2 μm z flotačne čisteného kaolínu, získaná ako prísun disperzie pevných podielov, upravená na veľkosť častočiek z 90 až 95 % pod 0,5 μm s použitím dýzovej odstredivky Merco.

Vzorky tejto ultrajemnej hlinky boli flokulované s kyselinou sírovou a bielené hydrosiričitanom sodným v množstve 4,54 kg/t. Vybielená drvína bola odfiltrovaná a premytá vodou v pomere 1 : 1 hmotnostne. Podiel na filtr bol potom ďalej dispergovaný v roztoku sodnej soli kyseliny polyakrylovej, sušený rozstrekom, práškovaný a kalcinovaný ako v príklade 1.

Hodnoty prívodu TREP 0,41 % hmotn. oxidu železitého, 0,64 % hmotn. oxidu titaničitého, distribúcia veľkosti častočiek 91 % pod 2 μm , 75 % pod 1 μm a 51 % pod 0,5 μm . Ultraflotácia 0,70 % hmotn. oxidu železitého, 0,70 % hmotn. oxidu titaničitého, distribúcia veľkosti častočiek 90 % pod 2 μm , 79 % pod 1 μm a 61 % pod 0,5 μm .

Výsledky sú zhrnuté v tabuľkách III a IV.

Tabuľka III - Vplyv úpravy a prísunu na vlastnosti kalcinovaného prívodu

Prísun	Výtazok % hmotn.		Fe_2O_3	TiO_2
	A	B	% hmotn.	% hmotn.
TREP	29,8	12,1	0,42	0,7
Ultraflotácia	95,2	26,2	0,74	0,54

Prísun	Distribúcia veľkosti častočiek v μm % hmotn. pod			
	0,3	0,5	1	2
TREP	62,2	89,3	98,5	99,5
Ultraflotácia	79,9	93,5	97,2	98,4

A: na základe frakcionovania
B: na základe rozdrvenej suroviny

Tabuľka IV - Porovnanie vlastností kalcinovaných kaolínových pigmentov

Prísun	C	D	E	F
TREP	96,9	26,7	344	1,33/2700
Ultraflotácia	95,2	19,1	307	1,22/2199

Prísun	Distribúcia veľkosti častočiek v μm - % hmotn. pod			
	0,5	0,7	1	2
TREP	19,3	51,6	79,4	95,9
Ultraflotácia	22,4	49,7	70	87

C: jasnosť %

D: Oder, Einlehner

E: Rozptyl svetla, čierne sklo

F: Poréznosť, objem pórov/priemer pórov

Z údajov v tabuľke IV je jasné, že kalcinovaná veľmi jemná hlinka, flotačne zošľachtená použitím postupu TREP je charakterizovaná vyššou jasnosťou, ale i vyšším oderom, ako je žiaduce.

Výsledkom ultraflotačného postupu bol kalcinovaný produkt s jasnosťou pod 95,5 %, ale s nízkym oderom. Ale v oboch prípadoch boli výtazky chabé, údaje pozri v tabuľke III.

Príklad 4

V tomto príklade sa dokazuje, že možno získať vhodné produkty spracovaním celých frakcií flotovaného prísunu alebo frakcionovaného flotovaného kaolínu pripraveného z toho istého prísunu.

Spôsob spracovávania bol v podstate ten istý ako bol podrobne opísaný v príklade 1. Prísun bol zošľachtený použitím postupu TREP. Frakcia produktu mala z hľadiska počiatkových nečistôt obsah 0,44 % oxidu železitého a 0,46 % oxidu titaničitého, distribúcia veľkosti častočiek 6,13 % pod 2 μm , 48,9 % pod 1 μm , 32,1 % pod 0,5 μm a 18,9 % pod 0,3 μm . Produkt, získaný odstredením pôvodnej frakcie na odstredivke „Bird“ mal z hľadiska nečistôt obsah 0,5 % oxidu železitého, 0,5 % oxidu titaničitého, distribúcia veľkosti častočiek 80,9 % pod 2 μm , 65 % pod 1 μm , 54,8 % pod 0,7 μm a 43,9 % pod 0,5 μm . Výsledky sú zhrnuté v tabuľkách V a VI.

Tabuľka V - Vplyv úpravy a prísunu na vlastnosti kalcinovaného prívodu

Prísun	Výtazok % hmotn.		Fe_2O_3	TiO_2
	A	B	% hmotn.	% hmotn.
frakcia pôvodná	66,4	49,8	0,46	0,47
frakcia odstred.	89,4	45,8	0,5	0,57

Prísun	Distribúcia veľkosti častočiek v μm % hmotn. pod			
	0,3	0,5	1	2
frakcia pôvodná	40,8	67,7	91,8	98,8
frakcia odstred.	36,4	62,1	89,4	98,7

A: na základe frakcionovania

B: na základe odstredenia

Tabuľka VI

Prísun	C	D	F
frakcia pôvodná	96,5	20,7	1,19/3000
frakcia odstred.	96,5	21,5	1,25/3100

Prísun	Distribúcia veľkosti častočiek v μm - % hmotn. pod			
	0,5	0,7	1	2
frakcia pôvodná	11,2	34,8	65,3	93
frakcia odstred.	10,1	33,9	64,9	93,8

C: jasnosť %

D: Oder, Einlehner

F: Poréznosť, objem pórov/priemer pórov

S použitím pigmentov podľa tohto vynálezu ako doplnky pri výrobe nekrytých špeciálnych tlačiarenských papierov môžu sa požadovať produkty, ktoré by vyhovovali potrebnej jasnosti alebo ju i prevyšovali s tým, že môžu podstatne znížiť náklady na surovinu nahradením určitého podielu pri úprave vlákien plsti. Možno tak vyrobiť recyklovateľné špeciálne papiere, porovnateľné prinajmenšom s kvalitou papierov vyrobených z natívnych vlákien. Menej nákladná forma recyklovaných vlákien sa dá využiť za dosiahnutia tej istej jasnosti papierových listov, ako pri použití kalcinovaného kaolínu s jasnosťou 93 %. V podstate nie je rozdiel medzi opacitou v porovnaní s obchodným pigmentom Ansilex 93 a jasnosťou 96 % pigmentu podľa tohto vynálezu. Ale pretože opacita je funkciou absorpcie svetla a jeho rozptylu, možno očakávať, že pigment podľa tohto vynálezu sa bude vyznačovať väčším rozptylom v dôsledku väčšej porézności, napr. asi $0,100 \text{ cm}^3/\text{g}$ a nižšou absorpciou v dôsledku väčšej jasnosti. Takže tieto faktory vedú k názoru, že možno vyradiť akýkoľvek iný papier, a tak papierové listy plnené pigmentom podľa tohto vynálezu s 96 % jasnosťou budú mať vyššiu jasnosť s rovnakou opacitou v porovnaní s listami papiera, plnenými kalcinovaným kaolínom s jasnosťou 93.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby kalcinovaného pigmentu s jasom GE aspoň 95 %, s oderom podľa Einlehnera pod 25 a s bielou farbou meranou hodnotou L väčšou ako 98 z mäkkej kaolínovej hlinky, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa

- a) drvením získa mäkká kaolínová surovina alebo jej frakcia obsahujúca hmotnostne 50 až 80 % častíc s priemerom menším ako $2 \mu\text{m}$ a obsahujúca, vzťahnuté na suchú hmotnosť, príпустne hmotnostne až 1,8 % oxidu titaničitého a až 0,8 % oxidu železitého a bez slúdy, kremeňa, kryštalického oxidu kremičitého a smektického minerálu,
- b) miesi sa v prítomnosti vody s časticovým drviacim materiálom na zníženie veľkosti hmotnostne 95 až 100 % častíc pod $2 \mu\text{m}$,
- c) odstraňujú sa častice väčšie ako $2 \mu\text{m}$ sedimentáciou alebo odstredením do hmotnostne 95 až 100 % častíc je menších ako $2 \mu\text{m}$ a 88 až 92 % častíc menších ako $1 \mu\text{m}$,
- d) produkt sa kalcinuje na aspoň 40 % hmotnosti suroviny zo stupňa a)
- e) suší sa rozprašovaním a znovu sa prevedie na prášok.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa selektuje surovina obsahujúca hmotnostne 50 až 65 % častíc s priemerom menším ako $2 \mu\text{m}$ bez slúdy, kremeňa, kryštalického oxidu kremičitého a smektického minerálu.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa medzi stupňom (a) a (b) uskutočňuje penová flotácia, selektívna flokulácia alebo ich kombinácia.

Koniec dokumentu
