



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

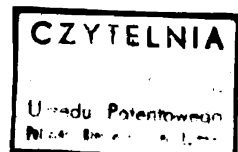
Zgłoszono: 10.11.77 (P. 202078)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1982

Int. Cl.² C01F 11/18
C08K 3/26



Twórcy wynalazku: Janusz Nastachowski, Marta Stechman, Anna Ratajczak, Stanisław Konasiewicz, Andrzej Starzewski, Bernard Piecuch

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania modyfikowanej kredy wypełniaczowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanej kredy wypełniaczowej, o wysokim stopniu dyspersji i jednorodności, mającej zastosowanie w przemyśle gumowym, papierniczym, farb i lakierów oraz przemyśle organicznym.

Znane i stosowane obecnie metody otrzymywania syntetycznego napelniaacza kredowego polegają na karbonizacji mleka wapiennego o zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10—250 g/dm³, gazem zawierającym 5—100% CO_2 w temperaturze od —10 do 95°C utrzymując wartość pH reagującej mieszaniny w granicach 4—10. Jednakże otrzymany w ten sposób węgiel wapniowy charakteryzuje się małą jednorodnością ziarna, którego wielkość waha się w granicach 1—10 μm , często tworząc ziarna wydłużone wrzecionowato, względnie nieregularne w kształcie. Wysoko cenione są napelniaacze kredowe o dużym stopniu dyspersji i jednorodności. Napelniaacze tego rodzaju poprawiają parametry wytrzymałościowe wyrobu, szczególnie elastyczność i wytrzymałość na zrywanie. Kredy posiadające wymienione właściwości zaliczane są do napelniaaczy wzmacniających.

W celu otrzymania napelniaacza o wysokim stopniu jednorodności i dyspersji, przy metodzie karbonizacyjnej stosuje się różne dodatki, takie jak: fosforan wapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, krzemian sodowy Na_2SiO_3 , skrobię, monosacharydy w postaci glukozy, fruktozy lub galaktozy, bisacharydy w postaci sacharozy, lektozy lub maltozy, polihydroksykwasy

2

karboksylowe w postaci kwasu glukonowego, maleinowego, winowego lub cytrynowego — w ilościach 0,001—5% wagowych w stosunku do suchego napelniaacza. Wielkość ziaren otrzymanego w ten sposób produktu waha się w granicach od 0,1 do 0,05 μm .

W celu nadania kredzie własności hydrofobowych powleka się powierzchnię ziaren różnymi substancjami, takimi np. jak kwasy tłuszczowe o zawartości 12—20 atomów węgla w cząsteczce lub ich sole, aminy alifatyczne o zawartości 16—18 atomów węgla, glicerydy kwasów tłuszczowych lub ich sole, żywice moczniowo-formaldehadowe, moczniak, żywice aminowe itp., w ilości od 0,1 do 5% wagowych w stosunku do suchego napelniaacza, dodawanych na etapie karbonizacji lub też na dalszych etapach obróbki mleka kredowego.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych nr 2619330 napelniaacz kredowy otrzymuje się na drodze reakcji roztworu chlorku wapniowego i roztworu sody w postaci Na_2CO_3 lub mieszaniny NaHCO_3 z Na_2CO_3 . Sposób ten polega na dodawaniu do roztworu sody w czasie 90—120 sekund, przy pH około 8,5 i temperaturze 25—60°C w specjalnym urządzeniu o skomplikowanym sposobie mieszania.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 2964382, zastrzeżono sposób produkcji węglanu sodowego z intensywnym mieszaniem reagentów takich jak wodorotlenek lub chlorek wapniowy

z dwutlenkiem węgla lub węglanem sodowym, przy pH wynoszącym przynajmniej 8,5 i w zakresie temperatur 25–60°C.

Sposób według wynalazku polega na stosowaniu płynu podestylacyjnego powstającego przy produkcji sody, a zawierającego w głównej mierze chlorek wapniowy z domieszką chlorku sodowego, do którego wprowadza się tlenek lub wodorotlenek wapniowy, względnie alkalizuje się go wodorotlenkiem metalu alkalicznego w takiej ilości, aby uzyskać 5–25% wagowych wodorotlenku wapniowego w surowcu wapniowym. Reakcję wytrącania węglanu wapniowego prowadzi się w temperaturze poniżej 40°C, najkorzystniej w temperaturze 20°C.

Dla otrzymania produktu o silnych właściwościach hydrofobowych, do roztworu sody lub też do zawiesiny mleka kredowego powstałej w operacji strącania, wprowadza się mydło sodowe w ilości 1–8% wagowych w stosunku do suchego produktu, poddając zawiesinę kredy wygrzewaniu w temperaturze 70–100°C. Dodatek alkilo lub alkiloarylosulfonianu sodowego w ilości 0,1–1,5% w stosunku do suchej kredy zmniejsza jej tendencję do aglomeracji.

W tabeli 1 podano wpływ dodatku wodorotlenku wapniowego na uziarnienie, wielkość powierzchni właściwej oraz skład fazowy kredy strącanej przy dozowaniu roztworu węglanu sodowego do roztworu chlorku wapniowego o stosunku molowym $\text{Ca}/\text{CO}_3 = 1,1$, w temperaturze 20°C, przy intensywności mieszania 1600 obrotów na minutę. Obecność wodorotlenku wapniowego w płynie podestylacyjnym stwarza niezwykle korzystne warunki do tworzenia się drobnoziarnistej fazy kalcytowej, pozwalając na wytrącenie 100% kalcytu nawet w podwyższonej temperaturze, preferującej powstawanie innych odmian polimorficznych takich jak weteryt względnie aragonit, które ze względu na swoje właściwości, a zwłaszcza kształt ziaren, nie są odpowiednimi postaciami kredy napełniaczowej.

W tabeli 2 przedstawiono temperaturowe zależności uziarnienia i właściwości powierzchniowych kredy otrzymanej w trakcie działania roztworem węglanu sodowego na płyn podestylacyjny, przy zastosowaniu jako dodatku stałego wodorotlenku sodowego w ilości 12 g/dm³ roztworu chlorku wapniowego, stężenia reagentów około 1 mol/dm³, czasu strącania — 4 minuty i stosunku molowego $\text{Ca}/\text{CO}_3 = 1,1$. Z tabeli tej wynika, że w temperaturze do 35°C można otrzymać kredę o drobnym uziarnieniu i wysokiej wartości powierzchni właściwej. Dalsze podwyższenie temperatury powoduje znaczne pogorszenie tych właściwości kredy. Tabela 3 obrazuje wpływ ilości dodawanego mydła na liczbę olejową napełniacza kredowego o średnim uziarnieniu wynoszącym około 0,07 μm.

Zaletą wynalazku jest możliwość strącania kredy, zarówno w sposób periodyczny przez dozowanie roztworu sody do roztworu chlorku wapniowego, jak również w sposób ciągły, przy jednoczesnym dozowaniu obydwu reagentów, otrzymując zawsze produkt o bardzo wysokiej dyspersji i jednorodności.

W przypadku strącania periodycznego do płynu podestylacyjnego zawierającego wodorotlenek wapniowy o stężeniu 0,1 do 1 mola $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ i tempera-

turze 20–50°C, wprowadza się roztwór sody o stężeniu 0,1–1 mola $\text{CO}_3^{2-}/\text{dm}^3$ i temperaturze około 20°C, prowadząc reakcję w stosunku stechiometrycznym lub też z niewielkim nadmiarem jonu Ca^{2+} . Proces prowadzi się w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 20–40°C, przy intensywnym mieszanii reagentów.

Podobne parametry stosuje się w przypadku procesu ciągłego, przy czym oba reagenty dozuje się jednocześnie do reaktora przepływowego, odbierając w sposób ciągły wytrąconą zawiesinę. Mleko kredowe wygrzewane w roztworze mydła w temperaturze 70–100°C filtruje się. Po wysuszeniu otrzymuje się kredę o silnych właściwościach hydrofobowych, wykazującą znacznie obniżoną chłonność oleju, co ma duże znaczenie dla jakości produkowanych napełniaczy.

Wskazane jest zwrócenie uwagi na fakt, że niepowlekana drobnoziarnista kreda ma bardzo wysoką chłonność oleju rzędu 80 g/100 g suchej kredy, natomiast produkt wykonany sposobem według wynalazku ma chłonność oleju rzędu 30–40 g/100 g, posiada dobre właściwości przerobowe, mieszając się doskonale z plastifikatorem, wykazując należyte parametry statyczne i dynamiczne wytworzonych na jej bazie produktów.

Podane przykłady obrazują postęp w osiąganej jakości kredy w miarę stosowania kolejnych środków i parametrów proponowanych w zgłoszonym wynalazku.

Przykład I. Do 827 cm³ roztworu CaCl_2 o stężeniu 36,9 g $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ dodano 9,7 g stałego NaOH. Do powstałej zawiesiny o temperaturze 20°C zadozowano w ciągu 90 sekund 800 cm³ roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 45,7 g $\text{CO}_3^{2-}/\text{dm}^3$, przy bardzo intensywnym mieszanii (około 1800 obrotów/minutę). Powstałą galaretowatą zawiesinę sączono na filtrze próżniowym i przemywano 2500 cm³ gorącej wody. Po wysuszeniu w temperaturze około 120°C otrzymano 60 g kredy charakteryzującej się dużą jednorodnością oraz uziarnieniem wynoszącym 0,07 μm. Powierzchnia właściwa produktu oznaczona metodą BET na automatycznym aparacie typu Areatron wynosiła 26,3 m²/g. Produkt wykazywał dużą chłonność oleju, wynoszącą 86 g/100 g napełniacza.

Przykład II. Do 827 cm³ roztworu CaCl_2 o stężeniu 36,9 g $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ o temperaturze 70°C dodano 9,7 g stałego NaOH. Do powstałej zawiesiny o temperaturze 70°C zadozowano w ciągu 90 sekund 800 cm³ roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 45,7 g $\text{CO}_3^{2-}/\text{dm}^3$, przy bardzo intensywnym mieszanii. Temperatura zawiesiny pod koniec reakcji wynosiła 45°C. Zawiesinę sączono na filtrze próżniowym i przemywano 2500 cm³ gorącej wody. Po wysuszeniu w temperaturze 120°C otrzymano 60 g kredy charakteryzującej się niejednorodnym uziarnieniem zawartym w granicach 0,1–2 μm, powierzchnią właściwą 8,6 m²/g i chłonnością oleju 87 g/100 g kredy.

Przykład III. Próbę wykonano w przepływowym reaktorze zaopatrzonym w szybkoobrotowe

mieszadło w kształcie dysku, na którym dozowano jednocześnie z szybkością 1 dm³/min., oba reagenty o identycznym stężeniu, zawartości Ca(OH)₂, temperaturze i tych samych ilościach co w przykładzie I. Dozowane roztwory spotykały się w postaci rozproszonych strumieni na dysku, gdzie podlegały dokładnemu przemieszaniu, po czym powstała mieszanina poreakcyjna odprowadzana była w sposób ciągły z reaktora z szybkością 2 dm³/min. Otrzymaną zawieszinę sączone na filtrze próżniowym i przemywano 3000 cm³ gorącej wody, następnie suszono w temperaturze 120°C. Otrzymana kreda charakteryzowała się wysoką jednorodnością, wielkością ziarna 0,07 μm, powierzchnią właściwą 27 m²/g, oraz liczbą olejową 80 g/100 g napelnacza.

Przykład IV. Do 1020 cm³ roztworu CaCl₂ o stężeniu 38,7 g Ca²⁺/dm³ dodano 12 g stałego NaOH. Do powstałej zawiesiny o temperaturze 20°C zadozowano w ciągu 120 sekund 1000 cm³ roztworu Na₂CO₃ o stężeniu 58,7 g CO₃²⁻/dm³, z dodatkiem 6 g mydła sodowego, przy intensywnym mieszaniu. Otrzymaną zawieszinę ogrzewano przez 30 minut w temperaturze 98°C, następnie sączone i przemywano 2000 cm³ zimnej wody. Placek filtracyjny suszono w temperaturze 120°C. Otrzymana kreda charakteryzowała się wysoką jednorodnością i wielkością ziarna 0,07 μm, powierzchnią właściwą 36,8 m²/g, liczbą olejową 38,7 g/100 g napelnacza oraz silnymi własnościami hydrofobowymi.

Przykład V. Do 827 cm³ roztworu CaCl₂ o stężeniu 36,9 g Ca²⁺/dm³ dodano 15 cm³ 45% roztworu NaOH. Do powstałej zawiesiny zadozowano w ciągu 240 sekund 800 cm³ roztworu Na₂CO₃ o stężeniu 45,7 g CO₃²⁻/dm³, utrzymując w czasie strącania intensywne mieszanie i temperaturę 20°C. Do galaretowatej zawiesiny dodano 100 cm³ gorącego roztworu zawierającego 6 g mydła sodowego i utrzymywano w temperaturze wrzenia w ciągu 30 minut,

następnie sączone i przemywano 2000 cm³ zimnej wody. Placek filtracyjny suszono w temperaturze 120°C. Otrzymany produkt wykazuje dużą jednorodność i drobne ziarno 0,07 μm, powierzchnię właściwą 35,4 m²/g, chłonność oleju 36,0 g/100 g napelnacza oraz silne własności hydrofobowe.

Przykład VI. Do 826 cm³ roztworu CaCl₂ o stężeniu 36,9 g Ca²⁺/dm³ i temperaturze 20°C dodano 11,6 g wapna hydratyzowanego i mieszano w celu rozpuszczania go przez 15 minut. Następnie zadozowano w ciągu 240 sekund 1000 cm³ roztworu Na₂CO₃ o stężeniu 45,7 g CO₃²⁻/dm³, z dodatkiem 3 g mydła sodowego i temperaturze 20°C przy intensywnym mieszaniu. Otrzymaną zawieszinę kredy ogrzewano do wrzenia i w tym stanie utrzymywano przez 30 minut, po czym zawieszinę sączone i przemywano 2000 cm³ gorącej wody. Placek filtracyjny suszono w temperaturze 120°C. Otrzymana kreda charakteryzowała się wysoką jednorodnością, wielkością ziarna 0,07 μm, powierzchnią właściwą 26,5 m²/g, liczbą olejową 55 g/100 g, oraz silnymi własnościami hydrofobowymi.

Przykład VII. Do 826 cm³ roztworu CaCl₂ o stężeniu 36,9 g Ca²⁺/dm³ i temperaturze 20°C dodano 15 g wapna palonego i rozpuszczano je mieszając zawieszinę przez 15 minut. Następnie zadozowano w ciągu 240 sekund roztwór Na₂CO₃ o stężeniu 45,7 g CO₃²⁻/dm³ i temperaturze 20°C z dodatkiem 3 g mydła sodowego przy intensywnym mieszaniu. Otrzymaną zawieszinę kredy ogrzewano do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 30 minut, po czym zawieszinę sączone, przemywano 2000 cm³ gorącej wody. Placek filtracyjny suszono w temperaturze 120°C. Otrzymana kreda charakteryzowała się wysoką jednorodnością, wielkością ziarna 0,07 μm, powierzchnią właściwą 27,2 m²/g, liczbą olejową 60,0 g/100 g, oraz silnymi własnościami hydrofobowymi.

Tabela 1. Wpływ dodatku Ca(OH)₂ na uziarnienie, wielkość powierzchni właściwej oraz skład fazowy kredy strącanej

Ilość dodanego Ca(OH) ₂ w g Ca/dm ³ roztworu CaCl ₂	Ca jako Ca(OH) ₂ Ca całkow. · 100	Skład fazowy %			Średnia wielkość ziarn μm	Powierzchnia właściwa m ² /g
		Kalcyf	Aragonit	Vateryt		
0	—	90	—	10	0,5—2,0	5,2
1	2,5	100	—	—	0,4—0,7	9,0
3	7,7	100	—	—	0,15	16,0
6	15,0	100	—	—	0,07	22,9
10	25,0	100	—	—	0,04	30,8

Tabela 2. Uziarnienie i własności powierzchniowe kredy otrzymanej w trakcie działania roztworem węgla sodu na płyn podestylacyjny — w zależności od temperatury przy zastosowaniu jako dodatku stałego NaOH

Temperatura reakcji °C	Średnia wielkość cząsteczek μm	Powierzchnia właściwa m^2/g	Uwagi
20	0,04	27,8	
30	0,04	27,0	
35	0,05	20,5	
40	0,3	10,7	Morfologicznie zbliżone do kred otrzymywanych metodą karbonizacji — nieregularne często wydłużone wrzecionowate ziarna
45	0,1—2	8,6	
50	0,1—3	8,2	

Tabela 3. Wpływ ilości dodawanego mydła na liczbę olejową napelnacza kredowego o średnim uziarnieniu około 0,07 μm

Ilość mydła g/100 g suchej kredy	0	0,25	0,5	1,0	4,0	8,0
Wartość liczby olejowej w g/100 g kredy	85	85	78,0	55,0	40,0	34,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanej kredy wypełniaczowej z płynu podestylacyjnego, powstającego przy produkcji sody, a zawierającego w głównej mierze chlorek wapniowy z domieszką chlorku sodowego, **znamienny tym**, że do roztworu reakcyjnego wprowadza się tlenek lub wodorotlenek wapniowy, względnie alkalizuje się go wodorotlenkiem metalu alkalicznego w takiej ilości, aby uzyskać 5—25% wagowych wodorotlenku wapniowego w surowcu wapniowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję strącania węgla wapniowego prowadzi się w temperaturze poniżej 40°C, najkorzystniej w temperaturze około 20°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu sody lub do wytrąconego mleka kredowego dodaje się 1—8% mydła, w stosunku do otrzymywanego suchego węgla wapniowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że operację modyfikacji kredy przeprowadza się po jej wytrąceniu w obecności mydła przez wygrzewanie zawiesiny kredy w temperaturze 70—100°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trakcie strącania lub na dalszym etapie obróbki zawiesiny kredowej dodaje się 0,1—1,5% alkilo lub alkiloarylosulfonianu sodowego.