

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 128565

Int. Cl. C 01 b 33/14 Kl. 12i-33/14

Patentsøknad nr. 3270/69 Inngitt 12.8.1969

Løpedag 13.6.1967

Søknaden alment tilgjengelig fra 14.12.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 10.12.1973

Prioritet begjært fra: -

Avdelt fra søknad nr. 168.578
(Patent nr. 119.735)

E.I. du Pont de Nemours and Company, (a Corporation of Delaware),
1007 Market Street,
Wilmington, Del. 19898, USA.

Oppfinner: Donald McMillan, 28 Penarth Drive,
Penarth, Wilmington, Del. 19803, USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved oppbygning av partikkelstørrelsen
i en vandig kiselsyresol.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved oppbygning
av partikkelstørrelsen i en vandig kiselsyresol, omfattende oxyder-
ing av metallisk silisium i vandig ammoniumhydroxyd.

Fremstilling av kiselsyresoler ved oxydering av metallisk
silisium i vandig ammoniumhydroxyd er blitt beskrevet i US patenter
nr. 2614995 og 2614993. Soler fremstilt ved hjelp av den generelle
metode vil heretter omtales som $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ -soler.

Foreliggende oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte for
oppbygning av partikkelstørrelsen i en vandig kiselsyresol, hvor
finkornet silisiummetall omsettes i en reaksjonsblanding inneholdende
inntil 35 vektprosent ammoniakk, og fremgangsmåten er særpreget ved
tilveiebringelsen av en grunnsol inneholdende vandig ammoniumhydroxyd

og gradvis innføring av aktivt silisiummetall i grunnsolen som før begynnende tilsetning av silisiummetall har en konsentrasjon av kiseltsyre som bestemmes i overensstemmelse med ligningen:

$$W = K \cdot \left(\frac{B}{S_c \cdot C} \right)$$

hvor W er kiseltsyrekonsentrasjonen i grunnsolen uttrykt i vektprosent på NH_4OH -fri basis og har en verdi mellom 5 og 20, S_c er det utvendige spesifikke overflateareal for de kolloidale kiseltsyrepartikler i grunnsolen uttrykt i m^2 pr. gram og har en verdi mellom 17 og 900, C er vekten uttrykt i gram for reaksjonsblandingen før begynnende tilsetning av silisiummetall, B er produksjonshastigheten av kiseltsyre i reaksjonsblandingen uttrykt i gram pr. minutt, og K er en faktor mellom 1×10^4 og 1×10^9 , idet det før begynnende tilsetning av silisiummetall anvendes en ammoniakkonsentrasjon i reaksjonsblandingen av 5 - 35 vektprosent og silisiummetall i form av korn med en diameter av 0,5-10 μm tilføres med en hastighet av mellom 10^{-5} og 10^{-3} gram pr. minutt pr. gram reaksjonsblanding for omsetning med vann i nærvær av ammoniakk under dannelse av kiseltsyre og polymerisering av den dannede kiseltsyre på de tilstedeværende partikler i grunnsolen, mens ammoniakkonsentrasjonen opprettholdes innenfor det nevnte område under metalltilsetningen ved tilbakeløpsdestillering på i og for seg kjent måte av ammoniakk til reaksjonsbeholderen og/eller ved tilsetning av ytterligere ammoniakk.

Etter avsluttet reaksjon kan solen filtreres og eventuelt konsentreres ved fordampning av en del av vannet. Solene kan også behandles videre slik at det fås soler med spesielle egenskaper, som vil bli nærmere beskrevet.

Ved foreliggende fremgangsmåte tilveiebringes nye aquasoler av kiseltsyre som utgjøres av kuleformede kiseltsyrepartikler med en gjennomsnittlig overflatediameter d_s av 15-500 nm og med i det vesentlige jevnt fordelt porøsitet.

Ved foreliggende fremgangsmåte tilveiebringes også nye aquasoler av kiseltsyre som utgjøres av kuleformede kiseltsyrepartikler med en gjennomsnittlig overflatediameter d_s av 15-500 nm idet partiklene utgjøres av en kuleformet kiseltsyrekjerne omgitt av et poröst kiseltsyrebelegg. Den kuleformede kiseltsyrekjerne kan enten bestå av tett kiseltsyre eller porøs kiseltsyre bundet med et lag av forholdsvis tett kiseltsyre som vil bli nærmere beskrevet.

På tegningen viser:

fig. 1 - 5 poröse kiselsyreparkikler, delvis i snitt, som kan fåes ved foreliggende oxydasjonsprosesser av silisiummetall, og

fig. 6, 7 og 8 kurver for kaustiske avpolymeriseringshastigheter for forskjellige kiselsyresoler omfattende typiske soler fremstilt i overensstemmelse med foreliggende fremgangsmåte og som vil bli nærmere beskrevet nedenfor. På disse tegninger er reaksjonstider i minutter avsatt på abszisseaksen og prosent oppløst monokiselsyre på ordinataksen.

I den etterfølgende beskrivelse og i kravene vil visse symboler og uttrykk stadig bli benyttet. Disse symboler og uttrykk har følgende definisjoner:

d_s - gjennomsnittlig overflatediameter som nærmere definert i US patent nr. 2.614.995, spalte 7.

S_c - utvendig spesifikt overflateareal i m^2/g som uttrykt ved hjelp av ligningen

$$S_c = \frac{6 \times 10^3}{\text{tetthet} \times d_s}$$

For amorfte, vannfrie, uporöse kiselsyreparkikler er tettheten $2,2 \text{ g/cm}^3$ og følgelig

$$S_c = \frac{2720}{d_s}$$

For parkikler ifølge oppfinnelsen og som har en jevnt fordelt porøsitet, er tettheten ca. $1,39 \text{ g/cm}^3$ og følgelig

$$S_c = \frac{4320}{d_s}$$

For parkikler ifølge oppfinnelsen og som har en tett kjerne omgitt av et poröst belegg, er den gjennomsnittlige partikkel-tetthet $1,39 - 2,2 \text{ g/cm}^3$ og følgelig

$$S_c = \frac{4320}{d_s} \text{ til } \frac{2720}{d_s}$$

S_t - spesifikt overflateareal uttrykt i m^2/g bestemt ved hjelp av titrering med natriumhydroxyd. Den benyttede fremgangsmåte er detaljert beskrevet i en artikkel av George W. Sears, Jr., Analytical Chemistry, 28, s. 1981 (1956). Ifølge definisjonen

er for tette kiselsyrepartikler $S_t = S_c$. For porøse kiselsyrepartikler fremstilt ved hjelp av $Si + NH_4OH$ metoden vil S_t være større enn S_c . Dette vil bli nærmere beskrevet.

A_n - spesifikt overflateareal uttrykt i m^2/g som bestemt ved nitrogenadsorpsjon. Den benyttede fremgangsmåte er beskrevet i en artikkel av F.M. Nelsen og F.T. Eggertsen, i *Analytical Chemistry*, 30, s. 1387 (1958). For tette kiselsyrepartikler og for porøse partikler med et forholdsvis tett ytre lag som er ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler, vil A_n være omtrent lik S_c . For porøse partikler som ikke har et tett ytre lag, og som følgelig er gjennomtrengelige for N_2 -molekyler, vil A_n være betraktelig større enn S_c . Dette vil bli nærmere omtalt.

Angående porøse kiselsyrepartikler med et "forholdsvis tett ytre lag", er det kjent at dette ytre lag hvis tilstedeværelse kan avledes fra en verdi for A_n som er tilnærmet lik verdien for S_c , ikke kan være fullstendig tett da verdien for S_t alltid er betraktelig større enn S_c . Det vil si at det ytre lag selv om det er ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler, er gjennomtrengelig for hydroxylioner (OH^-)

Angående uttrykket "kaustisk avpolymeriseringshastighet" er dette et mål for den hastighet med hvilken partiklene i en aquasol avpolymeriseres til monomer form. Fremgangsmåten for bestemmelse av denne hastighet er detaljert beskrevet i US patent nr. 2.614.995. Avpolymeriseringshastigheten er en funksjon av den overflate som er tilgjengelig for alkalioppløsningen. Kaustiske avpolymeriseringshastigheter for $Si + NH_4OH$ soler, omfattende soler fremstilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er omtrentlig de samme (etter en opprinnelig periode i løpet av hvilken det forholdsvis tette ytre lag, dersom det er til stede, avpolymeriseres) som hastigheten for en 2,5 - 6 nm sol med tette partikler. Dette gjelder uavhengig av S_c for $Si + NH_4OH$ soler. Det kan avledes herfra at kiselsyrepartiklene fremstilt ved $Si + NH_4OH$ metoden utgjøres av porøse agglomerater av 2,5 - 6 nm tette enkeltpartikler.

Oppbygningsprosessen ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter å tilveiebringe i en egnet beholder en kiselsyregrunnsol med kjent partikkelstørrelsesdiameter og -overflate, innføring av findelt, aktivert silisiummetall og vann-amoniakk, og reaksjon av silisium og vann i nærvær av ammoniakken. Reaksjonsbeholderen utluftes slik

at det hydrogen som fåes under reaksjonen, kan unnslippe. Ammoniakken tilbakeløpsdestilleres fortrinnsvis til reaksjonsblandingen for å opprettholde et i det vesentlige konstant ammoniakkinhold. Ved foreliggende oppbygningsprosess fåes ikke bare partikkelstørrelser som er større enn de partikkelstørrelser som hittil har kunnet fremstilles ved oxydering av silisiummetall, men foreliggende fremgangsmåte muliggjør også forbedret kontroll av partikkelstørrelsen og -jevnheten.

Konsentrasjonen av kiselsyre i grunnsolen og den gjennomsnittlige diameter til partiklene i grunnsolen må avpasses slik at det fåes en tilstrekkelig overflate til at kiselsyren som fremstilles ved reaksjonen polymeriserer på partiklene i grunnsolen istedenfor spontant å danne nye kjerner. Den tillatelige konsentrasjon av kiselsyre i reaksjonsblandingen for tilsetning av silisiummetall påbegynnes kan bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

$$W = K \cdot \left(\frac{B}{S_c \cdot C} \right) \quad (I)$$

hvor W er kiselsyrekonsentrasjonen i grunnsolen uttrykt i vektprosent på NH_4OH -fri basis, S_c er den utvendige spesifikke overflate til de kolloidale kiselsyrepartikler i grunnsolen uttrykt i m^2/g , C er vekten uttrykt i g til reaksjonsblandingen for tilsetningen av silisiummetall påbegynnes, og B er produksjonshastigheten av SiO_2 i reaksjonsblandingen uttrykt i g/min. Det er blitt eksperimentelt fastslått at verdien av faktoren K i ligningen kan variere fra 1×10^4 til 1×10^9 . De beste verdier for K ligger mellom 2×10^5 og 6×10^5 . Med K-verdier under den nedre grense 1×10^4 vil det vise seg at det er utilstrekkelig kiselsyreoverflate i reaksjonsblandingen til at dannelsen av nye kjerner kan unngåes. På den annen side vil ved K-verdier som befinner seg vesentlig over den øvre grense 1×10^9 , den prosentuelle omdannelse av silisiummetallet minske i en slik grad at fremgangsmåten i alminnelighet vil bli uøkonomisk.

Det er i alminnelighet ikke ønskelig å benytte over 10 vektprosent kiselsyre på ammoniumhydroxyd-fri basis i reaksjonsblandingen på noe tidspunkt under fremgangsmåten, det være seg i grunnsolen eller under selve reaksjonen, for å oppnå en høy omdannelse av metallet til SiO_2 . Det er imidlertid mulig å benytte SiO_2 -konsentrasjoner av 20 % eller høyere dersom det fra et økonomisk standpunkt kan tolereres at det fåes en nedsatt prosentuell

omdannelse av metallet. Det bör imidlertid bemerkes at den övre konsentrasjonsgrense av ca. 20 % bare kan tolereres dersom kiselsyrepartiklene i reaksjonsblandingen er forholdsvis store da soler med meget små partikler ikke kan konsentreres på denne måte uten gellannelse.

Ved den nedenfor i detalj beskrevne prosess i teknisk målestokk tas det sikte på å tilbakeføre ureagert silisiummetall til reaksjonsbeholderen. I teknisk målestokk vil således i de fleste tilfeller de fordeler som kan fåes ved å opprettholde en forholdsvis høy kiselsyrekonsentrasjon i reaksjonsblandingen, slik at det unngåes å måtte behandle store overskudd av vann, mer enn kompensere en ufordelaktig nedsatt prosentuell omdannelse. Den laveste kiselsyrekonsentrasjon i reaksjonsblandingen er ikke kritisk bortsett fra at de overflatekrav som stilles ifølge formel I ovenfor, må tilfredsstilles. I alminnelighet vil praktiske overveielser, som f.eks. omkostninger i forbindelse med behandling av store overskudd av vann, være bestemmende for den kiselsyrekonsentrasjon som bör opprettholdes i reaksjonsblandingen. Denne bör være minst 5 vektprosent, fortrinnsvis 8 - 9 vektprosent, på NH_4OH -fri basis.

Ammoniakkonsentrasjonen i reaksjonsblandingen kan variere fra 5 vektprosent til 35 vektprosent. Høyere konsentrasjoner vil som regel gi en større partikkelstørrelse. Ammoniakken kan tilsettes som vannfri, gassformig ammoniakk eller den kan tilsettes i form av en vandig oppløsning, eller begge deler, avhengig av den forholdsvis mengde av ammoniakk og vann som er nødvendig for å opprettholde ammoniakk- og kiselsyrekonsentrasjonene innen de ovennevnte områder.

Tilførselshastigheten av silisiummetall kan variere fra 10^{-5} til 10^{-3} g/min for hvert gram reaksjonsblanding. Det vil fremgå av den ovennevnte diskusjon at den nöyaktige tilførselshastighet vil være avhengig av kiselsyrekonsentrasjonen og kiselsyrepartiklenes S_c i reaksjonsblandingen, og dessuten av den önskede prosentuelle omdannelse. I alminnelighet foretrekkes det å benytte tilførselshastigheter av 3×10^{-4} til 8×10^{-5} g silisium pr. minutt pr. gram reaksjonsblanding.

Oppbygningsprosessen ifølge föreliggende oppfinnelse utföres som regel ved en temperatur av 15 - 90°C, fortrinnsvis ved omgivelsestemperatur. Høyere temperaturer, f.eks. opp til 200°C, kan

benyttes, men dette innebærer ikke så store fordeler at det vil kompensere de økede omkostninger som fåes i forbindelse med den trykkapparatatur som det da ville være nødvendig å benytte. Fremgangsmåten kan utføres ved temperaturer ned til 0°C , men reaksjonshastigheten øker med stigende temperatur, og det foretrekkes å benytte temperaturer over 20°C .

Det anvendte silisiummetall behøver ikke å være av høy renhet. En kommersiell silisiumkvalitet inneholdende spor av kalsium, jern eller aluminium som forurensninger vil gi fullstendig tilfredstillende resultat. For visse formål er det ønskelig at solene fremstilt ved denne metode har et lavt innhold av alkalimetall, fortrinnsvis under 100 ppm basert på tørr kiselsyre. Det er selvfølgelig ønskelig ved fremstilling av slike soler at silisiummetallet skal ha et tilsvarende lavt innhold av alkalimetall.

Silisiummetall er kommersielt tilgjengelig i form av stykker med en størrelse av ca. 8 mesh. I foreliggende fremgangsmåtes første trinn males metallet i en kulemølle eller i en tilsvarende maleanordning til partikler med en størrelse av $0,5 - 10\ \mu\text{m}$, fortrinnsvis $1 - 2\ \mu\text{m}$. Silisiummetallets partikkelstørrelse er av betydning ved at reaksjonshastigheten er meget større med mindre silisiummetallpartikler.

Den samlede reaksjonstid vil selvfølgelig være avhengig av en rekke variable, deriblant reaksjonshastigheten og den mengde kiselsyre som skal fremstilles. Volumet av partiklene i grunnsolen kan utgjøre fra under 5 % til over 75 % basert på volumet av sluttpartiklene. Det foretrekkes å anvendes ca. 10 - 15 % partikler i grunnsolen basert på volumet av sluttpartiklene.

Partiklene i grunnsolen kan ha en gjennomsnittlig diameter av 3 eller 4 nm til over 250 nm. Dette vil bli nærmere omtalt. Den spesifikke utvendige overflate for grunnsolen vil således i alminnelighet være $17 - 900\ \text{m}^2/\text{g}$. Foreliggende oppbygningsprosess kan anvendes for fremstilling av soler med partikler med en gjennomsnittlig diameter av ca. 15 - 500 nm.

Ved utførelse av foreliggende oppbygningsprosess i laboratoriet tørrmales i alminnelighet de kommersielt tilgjengelige silisiumstykker og vaskes så med vandig flussyre eller med ammoniumbifluorid. Metallet blir så filtrert, vasket med vann og tørret. Det er da ferdig for tilsetning til reaksjonsbeholderen. Hensikten med fluorid-

behandlingen er å øke metallens reaktivitet. Det er ikke nødvendig å omrøre reaksjonsblandingen under reaksjonen, men det foretrekkes å gjøre dette da det vil øke reaksjonshastigheten.

I teknisk målestokk kan foreliggende oppbygningsprosess utføres i en kulemølle med utluftning. Det tilveiebringes en grunnsol i møllen, og reaksjonsdeltagerne settes til den roterende mølle. Silisiummetallet tilsettes i stykkform og utsettes for kontinuerlig maling etterhvert som reaksjonen skrider frem. Denne fremgangsmåte eliminerer ethvert behov for vaskebehandling med fluorid og gir et meget reaktivt metall.

Etter avsluttet reaksjon inneholder beholderen en sol med en konsentrasjon av 1 - 20 %, fortrinnsvis 5 - 10 %, SiO_2 og et stort ammoniakkoverskudd. Solen fjernes fra beholderen og filtreres. Solen konsentreres så til ca. 20 vekt% eller inntil 60 vekt% SiO_2 , avhengig av partikkelstørrelsen, ved atmosfærisk fordampning eller vakuumfordampning av en del av vannet. Foretrukne soler inneholder 5-50 % SiO_2 etter konsentrering. Dersom det er ønskelig å fremstille en sol med en høy N_2 -overflate, bør solens temperatur under konsentreringen ikke overskride 50°C , og temperaturen holdes fortrinnsvis under 35°C . Dersom det er ønskelig å fremstille en sol med en lav N_2 -overflate, d.v.s. med partikler med et forholdsvis tett ytre lag som er ugjennomtrengelig for N_2 -molekyler, kan konsentreringen utføres ved høyere temperaturer ved atmosfæretrykk eller overtrykk. Etter fordampningen vil solen inneholde 0,2 - 0,5 % ammoniakk og ha en pH av 9-10. Ved utførelse av fremgangsmåten i teknisk målestokk vil vannammoniakk fjernet under fordampningen føres tilbake til reaktoren.

Etter at solen er blitt konsentrert, filtreres den igjen og er ferdig for skipning eller anvendelse.

Som ovenfor bemerket byr fremstillingen av kiseltsyresoler ved oxydering av silisium på den fordel at den muliggjør fremstilling av soler med et meget lavt innhold av alkalimetaller, f.eks. under 100 ppm i forhold til kiseltsyreinholdet. Dersom det ved foreliggende oppbygningsprosess tas sikte på å fremstille en sol med et slikt lavt innhold av alkalimetaller, bør vann som er blitt avionisert to ganger eller destillert benyttes for å unngå forurensninger. Det bør bemerkes at selv om den kommersielle kvalitet av silisiummetall inneholder hele 1,0 % Fe, vil soler fremstilt ved foreliggende oppbygningsprosess bare inneholde 30 - 40 ppm basert på vekten av tørt SiO_2 .

Som ovenfor bemerket er soler fremstilt ved $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metoden

poröse. Nyfremstilte partikler er gjennomtrengelige for nitrogenmolekyler. Ved eldning forandres partiklenes overflate. Ved målinger foretatt flere dager etter fremstillingen er partiklenes A_n betraktelig mindre enn partiklenes A_n målt kort tid etter fremstillingen. Denne virkning skyldes antagelig dannelsen av et forholdsvis tett ytre lag eller "skinn" som er ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler.

Denne eldningsvirkning på $Si + NH_4OH$ soler kan hindres ved å behandle den nylig fremstilte sol med en kationutvekslerharpiks for å senke solens pH til 3 - 4. Etter denne behandling kan solen eventuelt stabiliseres ytterligere ved tilsetning av syre inntil det fås en pH av 1 - 4.

Kationutvekslerharpiksen som benyttes ved denne behandling kan f.eks. utgjøres av hydrogeniontypen av en sterk syreharpiks av sulfonert styren-divinylbenzentyper, f.eks. "Dowex-50" eller et tilsvarende materiale. En hvilken som helst sterk syre kan benyttes for avpasning av pH. På grunn av deres lave pris foretrekkes det å benytte f.eks. saltsyre, svovelsyre, salpetersyre, maursyre og eddiksyre.

For visse anvendelser kan det selvfølgelig være ønskelig å ha soler inneholdende poröse partikler med et relativt tett ytre skikt eller "skinn". Det har vist seg at slike soler kan fås ved å utsette en nylig fremstilt $Si + NH_4OH$ sol for en varmebehandling.

Varmebehandlingen vil som regel bestå i å heve solens temperatur til ca. $95^{\circ}C$ og i å opprettholde denne temperatur i ca. 3 timer ved en pH av 9 - 10,5. Temperaturen kan imidlertid være ca. 50 til i overkant av $200^{\circ}C$, pH 8 - 11, og tiden kan være fra under 1/2 time til over 6 timer. Den nødvendige tid vil i alminnelighet minske med øket temperatur.

En hvilken som helst sol fremstilt ved $Si + NH_4OH$ metoden kan varmebehandles for forandring av overflateegenskaper eller avioniseres, eller avioniseres og syrebehandles, for å stabilisere overflateegenskapene i overensstemmelse med de beskrevne metoder. $Si + NH_4OH$ soler behandlet som beskrevet for å stabilisere deres overflateegenskaper, vil heretter betegnes som "stabiliserte soler".

Virkningen av eldning eller varmebehandling på den kaustiske avpolymeriseringshastighet for en sol fremstilt ved foreliggende $Si + NH_4OH$ metode vil fremgå ved en sammenligning av kurvene D, G, H og I på fig. 7. Kurve D angår en nylig fremstilt 16 nm sol fremstilt som beskrevet i eksempel 4 nedenfor. Kurvene G og H gjelder samme

sol eldet i henholdsvis 28 og 40 dager. Kurve I gjelder samme sol varmebehandlet ved 95°C i 6 timer. Det vil fremgå at de eldede og varmebehandlede soler avpolymeriserer med en meget lavere hastighet enn den nylig fremstilte sol, først og fremst på grunn av den nødvendige tid for avpolymerisering av det forholdsvis tette ytre lag.

Kurve C på fig. 7 viser avpolymeriseringshastigheten for en 6 nm sol inneholdende tette kiselsyrepartikler fremstilt som beskrevet i US patent nr. 2.750.345. Ved en sammenligning av kurve C med kurvene G, H og I vil det fremgå at etter den opprinnelige forsinkelse er avpolymeriseringshastigheten for en eldet eller varmebehandlet sol av $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ typen omtrentlig den samme som hastigheten for en 6 nm sol med tette partikler.

Kurve D på fig. 6 er basert på de samme data som kurve D på fig. 7. Kurve A på fig. 6 viser avpolymeriseringshastigheten for en 4 nm d_s sol med tette partikler fremstilt ved fremgangsmåten ifølge US patent nr. 2.750.345. Det vil fremgå ved en sammenligning av kurvene A og D at hastigheten for en nylig fremstilt $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol er omtrentlig den samme som hastigheten for 4 nm solen.

Kurve B på fig. 6 viser avpolymeriseringshastigheten for en 12 nm d_s sol med tette partikler fremstilt ved fremgangsmåten ifølge US patent nr. 3.012.927.

Kurve F på fig. 6 viser avpolymeriseringshastigheten for en 49 nm d_s avionisert sol fremstilt ved den i norsk patent nr. 119735 beskrevne $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ fremgangsmåte. Nærmere detaljer i forbindelse med fremstillingen er gitt i dette patents eksempel 3. Det vil fremgå at etter en mindre opprinnelig forsinkelse er avpolymeriseringshastigheten for denne sol omtrentlig den samme som hastigheten for 4 nm $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ solen (kurve A). Det fremgår således at hastigheten for en $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol er i det vesentlige uavhengig av hovedpartikkelstørrelsen.

Det kan avledes fra de ovennevnte kaustiske avpolymeriseringsdata at en nylig fremstilt eller stabilisert $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol inneholder porøse partikler som er agglomerater av tette enkeltpartikler, med en størrelse av ca. 4 nm. Eldning eller varmebehandling av solen gir tilsynelatende ikke bare dannelsen av et forholdsvis tett "skinn" på partikkeloverflatene, men også en omordning av den innvendige struktur som nedsetter den kaustiske avpolymeriseringshastighet. Elektronmikroskopundersøkelser av et mikrotomt snitt av solpartiklene

viser at denne innvendige omordning i det minste utgjøres av en vekst av enkeltpartiklene.

Foreliggende oppbygningsprosess kan anvendes for fremstilling av soler med en hvilken som helst partikkelstørrelse innen området 15 - 500 nm d_s . De fremstilte soler har i alminnelighet en meget høy grad av partikkelstørrelsesjevnhet. Det er f.eks. mulig ved anvendelse av foreliggende oppbygningsprosess å fremstille en sol med 200 nm d_s partikler i hvilken 95 % av partikkeldiameterne ligger innen området 175 - 225 nm.

Når en nylig fremstilt eller stabilisert sol av $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ typen benyttes som grunnsol i oppbygningsprosessen, vil de resulterende partikler i solen ha en i det vesentlige jevnt fordelt porøsitet. Slike soler med partikler innen størrelsesområdet 150 - 500 nm d_s er nye og omfattes av foreliggende oppfinnelse. For en sol av denne type er forholdet av S_t til S_c i alminnelighet større enn $1 + 0,1 (d_s - 5)$. For en nylig fremstilt eller stabilisert sol av denne type vil forholdet av A_n til S_t i alminnelighet være mellom $0,4 + 1,7 \frac{1}{d_s - 5}$ og 1. En partikkel fra en sol av denne type er gjengitt på fig. 1. 1 betegner generelt den porøse partikkel og tallet 2 de tette enkeltpartikler som det antas at de større partikler består av. Fremstillingen av en sol av den type som er vist på fig. 1, er nærmere beskrevet i eksempel 2. For en eldet eller varmebehandlet sol av denne type vil forholdet av A_n til S_t være omtrentlig 1, og forholdet av S_t til A_n vil i alminnelighet være større enn $1 + 0,08 (d_s - 5)$ på grunn av det forholdsvis tette ytre lag eller "skinn" av kiseltsyre. En partikkel av denne type er vist på fig. 2. Tallet 1 betegner igjen generelt partiklen, tallet 2 betegner de tette enkeltpartikler, og tallet 3 betegner det forholdsvis tette ytre skikt. Det vil fremgå at enkeltpartiklene på fig. 2 er vist større enn enkeltpartiklene på fig. 1. Dette er i overensstemmelse med den iakttagelse at kaustiske avpolymeriseringshastigheter for varmebehandlede eller eldede soler er omtrentlig lik hastigheten for 6 nm soler med tette partikler mens hastighetene for nylig fremstilte eller stabiliserte soler er omtrentlig lik hastigheten for en 4 nm sol med tette partikler. Dette er også i overensstemmelse med elektronmikroskopbilder av mikrotome snitt av partiklene.

Når en eldet eller varmebehandlet $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol benyttes som grunnsol, gir foreliggende oppbygningsprosess soler i hvilke

partiklene har en kuleformet, porøs kiselsyrekjerne bundet med et forholdsvis tett ytre lag og et porøst silicabelegg. Slike soler er nye og omfattes av foreliggende oppfinnelse. Partikler i disse soler kan ha en varierende d_s av 15 - 500 nm. For disse soler vil forholdet S_t/S_c i alminnelighet være større enn $1 \neq 0,1 (d_s-5)$. For en nylig fremstilt eller stabilisert sol av denne type vil forholdet av A_n til S_t som regel være mellom $0,4 + 1,7(\frac{1}{d_s-5})$ og 1 dersom det porøse beleggs volum er minst lik kjernens volum. En partikkel av denne type er vist på fig. 3. Tallet 1 betegner generelt partikkelen, 4 betegner den kuleformede kjerne, 5 det forholdsvis tette kiselsyrelag som binder kjernen, 6 det porøse kiselsyrebelegg og 2 enkeltpartiklene. Fremstillingen av en sol av denne type er beskrevet i eksempel 5 nedenfor. Den kaustiske avpolymeriseringshastighet for solen ifølge eksempel 5 er vist på fig. 8, kurve K. Det vil fremgå at den opprinnelige avpolymeriseringshastighet for denne sol er omtrentlig lik hastigheten for en 4 nm tett sol på grunn av avpolymeriseringen av belegget. Et markert hastighetsfall inntreffer når det forholdsvis tette lag på den partikulære kjerne nåes for så, når dette lag er fullstendig avpolymerisert, å øke til en verdi omtrentlig lik hastigheten for en 6 nm tett sol. Dette viser at enkeltpartiklene i kjernen er større enn partiklene i belegget. Fremstillingen av en sol av denne type er ytterligere beskrevet i eksempel 1-D. Partiklene i den sistnevnte sol er imidlertid større enn partiklene i solen ifølge eksempel 5, og volumforholdet av belegg til kjerne er større. Avpolymeriseringshastigheten for solen ifølge eksempel 1-D er vist ved hjelp av kurven E på fig. 6.

En eldet eller varmebehandlet sol av denne type vil ha et forholdsvis tett ytre kiselsyrelag på det porøse belegg og vil i alminnelighet oppvise et forhold av S_t til A_n større enn $1 + 0,08 (d_s-5)$. Fig. 4 viser en partikkel fra en sol av denne type, og fremstillingen av en slik sol er beskrevet i eksempel 1-C nedenfor. På fig. 4 angir tallet 1 generelt partikkelen, 4 den kuleformede, porøse kjerne, 5 det forholdsvis tette, ytre lag av kjernen, 6 generelt det porøse belegg som omgir kjernen, 3 det forholdsvis tette lag på belegget og 2 de tette enkeltpartikler. Den kaustiske avpolymeriseringshastighet for solen ifølge eksempel 1-C er vist ved hjelp av kurven J på fig. 8. Hastigheten er lav på grunn av den tid som kreves for avpolymerisering av det ytre kiselsyrebelegg. Dersom absisseaksen var blitt utvidet, ville det ha fremgått at kurvens helning til slutt ville ha

öket inntil den ville ha vært omtrentlig den samme som for en 6 nm tett sol.

Grunnsolen som benyttes ved foreliggende oppbygningsprosess, behøver ikke være en sol av $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ typen. Den kan isteden utgjøres av en sol fremstilt ved vanlige kjente fremgangsmåter hvor partiklene er tette, d.v.s. uporöse. I dette tilfelle vil solpartiklene som fåes ved foreliggende oppbygningsprosess, bestå av en tett, kuleformet kiselsyrekjerne omgitt av et poröst kiselsyrebelegg. Soler av denne type med partikler med en størrelse av 15 - 500 nm, er nye og omfattes av foreliggende oppfinnelse.

Da det ytre belegg i soler av denne type er poröst, vil partiklene i alminnelighet oppvise et forhold av S_t/S_c større enn $1 + 0,1 (d_s - 5)$ dersom beleggets volum er minst likt kjernens volum. Det poröse belegg kan selvfølgelig være enten gjennomtrengelig eller ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler avhengig av solens behandling etter avsluttet oppbygningsprosess. Fig. 5 viser en partikkel av en nylig fremstilt eller syrestabilisert sol og som ikke har et tett ytre lag og derfor er gjennomtrengelig for nitrogenmolekyler: 1 viser generelt partikkelen, 2 den tette kiselsyrekjerne, 6 generelt det poröse belegg og 2 de tette enkeltpartikler som det antas utgjør det poröse belegg. En sol av denne type vil i alminnelighet oppvise et forhold S_t/S_c større enn $1 + 0,1 (d_s - 5)$ dersom beleggets volum er minst likt kjernens volum, og vil også i alminnelighet oppvise et forhold A_n/S_t mellom $0,4 + 1,7 \left(\frac{1}{d_s - 5} \right)$ og 1. Fremstillingen av en slik sol er beskrevet i eksempel 6 nedenfor. Kurve L på fig. 8 viser avpolymeriseringshastigheten for solen fremstilt ifølge eksempel 6. Det poröse belegg i en eldet eller varmebehandlet sol av denne type vil ha et ytre "skinn" av kiselsyre og vil således i alminnelighet oppvise et forhold av S_t/A_n større enn $1 + 0,08 (d_s - 5)$ når beleggets volum er minst likt kjernens volum. Da imidlertid det ytre skinn er gjennomtrengbart for hydroxylioner, vil forholdet S_t/S_c holde seg høyt, som regel over $1 + 0,1 (d_s - 5)$, når beleggets volum er minst likt kjernens volum.

For opplysninger om fremstillingen av kiselsyresoler inneholdende tette partikler og som er egnet som grunnsoler i forbindelse med foreliggende oppbygningsprosesser, kan det henvises til US patenter nr. 2.244.325, 2.574.902, 2.457.971, 2.577.485, 2.750.345, 2.974.109 og 3.012.972.

Som nevnt ovenfor innebærer $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metoden den betraktelige fordel at soler med et meget lavt innhold av alkalimetall kan fremstilles ved hjelp av denne. Dette er meget betydningsfullt for visse anvendelser, som f.eks. dersom solen skal anvendes for fremstilling av en katalysatorbærer, da natrium har en uheldig innflytelse på den katalytiske aktivitet i forbindelse med en rekke anvendelser. Ifølge foreliggende oppfinnelse skal derfor de nye soler fortrinnsvis ha et alkalimetallinnhold under 100 ppm, fortrinnsvis under 50 ppm, av natrium eller andre alkalimetaller basert på vekten av den tørre kiselsyre. Soler inneholdende tette kiselsyrepartikler og som er fremstilt ved de fremgangsmåter som er beskrevet i de ovennevnte patenter, vil selvfølgelig alle oppvise vesentlige innhold av alkalimetaller og kan derfor ikke anvendes dersom det er ønskelig med en alkalimetallfri sol.

For bestemmelse av natriuminnholdet i en kiselsyresol benyttes følgende metode:

En kiselsyresolprøve som ble anslått å inneholde mellom 100 - 150 mikrogram natrium veies i en platinaskål. En målt mengde konsentrert H_2SO_4 innen området 1 - 3 ml og en målt mengde (ca. 25 ml) 48 % HF settes til prøven. En kontrollprøve fremstilles også under anvendelse av samme mengder H_2SO_4 og 48 % HF.

Prøven og kontrollprøven plasseres så på dampbad og oppvarmes for avdrivning av SiF_4 fra prøven.

Prøven og kontrollprøven oppvarmes så i en laboratoriumsbranner for å ryke av H_2SO_4 . Oppvarmingen fortsettes inntil ca. 1 ml H_2SO_4 er igjen.

Resten av prøven og kontrollprøven vaskes så fra skålen inn i 100 ml kolber. Kolbene fylles til merket med avionisert vann.

Prøven og kontrollprøven sammenlignes så med en rekke standardprøver ved hjelp av atomabsorpsjonsspektroskopi.

De ovenfor beskrevne nye soler kan alle tørres og gi kiselsyrepulvere. Disse pulvere vil bestå av partikler med de samme egenskaper som solpartiklene. Slike pulvere er også nye og omfattes av foreliggende oppfinnelse. Partiklene i de tørre pulvere er i alminnelighet overraskende frie for aggregater og kan derfor redispergeres i vann. Såvidt vites, er dette første gang det har vist seg mulig å få et redispergerbart pulver fra en kiselsyresol bygget opp av

partikler med en størrelse innen området 100 - 500 nm d_s .

Ved fremstillingen av pulverne kan en hvilken som helst vanlig fremgangsmåte for tørring benyttes. Tørringen kan således utføres ved direkte anvendelse av varme og/eller vakuum for å fordampe vannet. Alternativt kan sprøytetørring, trommeltørring eller andre vanlige tørremetoder anvendes. For å hindre forandring av A_n og agglomerering under tørringen bør solens pH senkes til under 4 for tørring, fortrinnsvis med en kationutvekslerharpiks i sur tilstand.

Det bør bemerkes at det er mulig å oppnå meget nyttige informasjoner angående arten av partiklene i solene ifølge foreliggende oppfinnelse ved elektronmikroskopiering av mikrotome snitt av solpartiklene. Ved fremstilling av et mikrotomt snitt behandles solen med en kationutvekslerharpiks, f.eks. "Dowex-50", tørres i en ovn, og partiklene dispergeres i en epoxyharpiks. Et snitt gjøres så gjennom harpiksaggregatet med en diamantkniv, og det tas så et elektronmikrofotografi (EMG) av snittet. Et EMG av en typisk partikkel tatt med 50.000 x eller større vil ligne en drueklase sett fra avstand, og dette understøtter videre den slutning at partiklene er porøse agglomerater av mindre, tette, enkeltpartikler. Gjengivelsen av kiselsyreparkiklene på fig. 1 - 5 var delvis basert på utseendet til EMG tatt av mikrotome snitt. Denne analysemetode er bare anvendelig for soler som utgjøres av partikler med en størrelse d_s av 50 nm eller større. De mindre partiklers struktur kan avledes fra de større partiklers observerte struktur og fra annet bevismateriale basert på måling av overflateareal og kaustisk avpolymeriseringshastighet.

Kiselsyresoler fremstilt ved foreliggende fremgangsmåte kan benyttes for en rekke formål som er kjente for fagmannen. De kan benyttes for behandling av tekstiler, som kunstsilke, bomull og ull, for å gjøre dem motstandsdyktige overfor smuss. De kan benyttes for behandling av papir for å øke papirets stivhet eller for å øke fotokopieringspapiers kontrastvirkning, og glidningsmotstanden til bonevoks kan forbedres ved innarbeidelse av solene ifølge foreliggende oppfinnelse. Tørring av solene, spesielt av soler som utgjøres av partikler med en gjennomsnittlig diameter av over 150 nm og som har et meget lavt innhold av alkalimetaller, gir pulvere som er spesielt egnede for trykkstøpning og høytemperatursintring under oppnåelse av amorfe silisiumdioxystykker med høy styrke.

Eksempel 1Fremstilling av silisiummetall

207 g silisiummetall med en partikkelstørrelse ikke overskridende 8 mesh ble anbragt i en gummifôret 0,946 liter stålkulemølle inneholdende 6,4 mm stålkuler. Silisiummetallets analyse var 99,03 % Si, 0,02 % Ca, 0,27 % Al og 0,28 % Fe. Kulemøllen hadde en omdreiningshastighet av ca. 100 rpm og ble rotert i 16 timer. Finfraksjonen ble så skilt fra resten av metallet og kulene ved å siktes gjennom en 40 mesh sikt. 186 g minus 40 mesh materiale ble fremstilt. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelse for minus 40 mesh fraksjonen var ca. 1 - 5 μm . De 186 g silisiummetall med en partikkelstørrelse av minus 40 mesh ble, aktivert ved langsom tilsetning til en omrørt oppløsning inneholdende 2100 ml destillert vann og 300 ml 48 % vandig flussyre av analysekvalitet. Etter tilsetning av alt silisiummetall til den omrørte blanding og etter at gassutviklingen i det vesentlige hadde opphørt, ble oppslemningen filtrert gjennom et vakuumfilter. Filterkaken ble så vasket med destillert vann inntil filtratets pH var 4 - 5. De siste rester av vann ble fjernet fra filterkaken med aceton. Kaken ble så lufttørret i kort tid og lagret i en tett beholder for å hindre reoxydering av den aktive overflate. Avaktivering av silisiummetallet ble også unngått ved å minske tiden så meget som mulig mellom dette fremstillingstrinn og tidspunktet for tilførselen ved igangsetting av reaksjonstrinnet.

Fremstilling av grunnsol

Den kiselsyresol som ble benyttet som grunnsol for denne sats, ble fremstilt ved fremgangsmåten for oxydering av silisium ifølge norsk patent nr. 119735. Fremgangsmåten er detaljert beskrevet i eksempel 4 i dette patent. Denne sol inneholdt 17,8 % SiO_2 og hadde partikler med en gjennomsnittlig overflatediameter (d_s) av 97,8 nm. Solen var blitt eldet ved værelsetemperatur ved en pH av 9,4 i 42 dager før anvendelsen i denne sats. 197 g sol ble anbragt i en 12 liters kolbe utstyrt med en rører og en tørris/acetonkjølt tilbakeløpskondensator. Avløpet fra denne tilbakeløpskondensator ble målt og deretter overført til et sikkert sted for å ta hånd om det fremstilte hydrogen. 1550 g vandig ammoniumhydroxyd med analysekvalitet og inneholdende ca. 27 % NH_3 ble satt til denne kiselsyresol. Grunnsolen ble så avkjølt til 12°C ved hjelp av sirkulerende vann i et kjølebad rundt reaktoren, og 68 g vannfri

ammoniakk ble langsomt tilsatt. Reaksjonskolben ble så spylt med nitrogen for å fjerne oxygen og derved unngå dannelsen av en eksplosiv blanding med det etterfølgende fremstilte hydrogen.

Reaksjonstrinn

Den ovennevnte grunnsol ble så oppvarmet til 22°C ved å lede varmt vann gjennom reaktorens kjølebad, og tilsetningen av silisiummetall ble påbegynt. Silisiummetall ble tilsatt ved at en luke i reaksjonsbeholderen ble åpnet meget hurtig, og det ble tilsatt en mindre del hvert 5. minutt. Disse tilførselsdeler var like store for tilnærmet å opprettholde en konstant deltilsetning av det aktive silisiummetall i løpet av 4 timer. En halv time etter begynnende tilsetning av silisiummetall påbegyntes tilsetning av 1240 g ammoniumhydroxyd med en konstant hastighet slik at materialet ble tilsatt i løpet av 3,5 timer.

Reaksjonsblandingens temperatur ble holdt mellom 27 og 29°C ved utvendig avkjøling, og reaksjonsblandingens ammoniakkkonsentrasjon ble opprettholdt i det vesentlige konstant ved å tilbakeføre tilbakeløpet kondensert i tørris/acetone-kondensatoren. I løpet av denne 4-timers reaksjonsperiode varierte hydrogenutviklingshastigheten mellom 1,0 og 1,36 liter/min. Tilsetningen av silisiummetall og ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble avsluttet 4 timer etter påbegynnelsen av den første silisiummetalltilsetning. Omrøring av reaksjonsblanding ble fortsatt i 50 minutter etter den siste silisiummetalltilsetning, og på dette tidspunkt hadde hydrogenutviklingen på det nærmeste opphørt. Reaksjonsblanding ble så filtrert gjennom Whatman Nr. 54 papir for å fjerne ureagert silisium og forurensninger som var uoppløselige i reaksjonsblanding.

Konsentrering

2 liter av den overnevnte reaksjonsblanding ble så anbragt i en 3 liters kolbe utstyrt med en omrører, en kondensator avkjølt med vann med en temperatur av 4°C , en stor kondensatmottager og koblet til en vakuumanordning. Konsentreringskolben ble oppvarmet med et varmt vannbad. Konsentreringen ble utført ved selvinnstillende trykk, og den kokende kiselsyresols temperatur ble holdt mellom 26 og 30°C . Konsentreringen ble utført ved konstant volum ved tilførsel av resten av reaksjonsblanding med den samme hastighet som dampene ble avtrukket med fra konsentreringsbeholderen. Da hele reaksjonsblanding var blitt tilført konsentreringsbeholderen, ble 750 g destil-

lert vann tilført samtidig som damp fortsatt ble fjernet og et konstant volum opprettholdt for å fjerne ytterligere ammoniakk fra kisel-syresolen. Etter avsluttet tilsetning av vann ble solen kokt inn til ca. 1500 ml, og konsentreringstrinnet var dermed avsluttet. Kisel-syresolen ble så filtrert under vakuum gjennom Whatman Nr. 5 papir.

Utbytte

Ved denne sats ble det fremstilt 1605 g kisel-syresol med en egenvekt av 1,105 målt ved 25°C, hvilket tilsvarer 17,4 % SiO₂.

Analyse

Kisel-syresolen hadde en pH av 9,4 målt ved 25°C, og solens samlede alkalinitet, beregnet som prosent NH₃, var 0,31 %. Solen ble undersøkt under elektronmikroskop, og partiklenes gjennomsnittlige overflatediameter (d_s) ble fastslått ved fremgangsmåten beskrevet i US patent nr. 2.614.995. d_s var 207,4 nm, og solens partikkelstørrelsesjevnheter var meget god, hvilket ble vist ved at 95 % av partiklene som ble undersøkt på elektronmikrofotografiet hadde en diameter av 175 - 240 nm.

Denne sols overflateareal ved natriumhydroxydtitrering (S_t) ble fastslått ved fremgangsmåten beskrevet i en artikkel av George W. Sears, Jr. i Analytical Chemistry, 28, s. 1981 - 1983, des. 1956. S_t var 794 m²/g.

En liten del av den ovennevnte kisel-syresol ble fortynnet til 4 - 10 % SiO₂ og så avionisert ved tilsetning av "Dowex 50" ion-utvekslerharpiks i sur tilstand inntil det ble oppnådd en pH av 3,3. Harpiksen ble så filtrert fra, og den fortynnede, avioniserte sol ble tørret i en ovn med luftsirkulasjon i ca. 20 timer ved en temperatur av 100°C. Dette tørre pulvers overflate ble så bestemt ved hjelp av nitrogenadsorpsjon (A_n) ved den dynamiske fremgangsmåte som er beskrevet av Nelsen, F.M. og Eggertsen, F.T. i Analytical Chemistry, 1958, 30, s. 1387. A_n var 370 m²/g tørt pulver.

Solbehandling og -eldning

Kisel-syresolen ble delt i 4 like deler. Del A ble eldet som den forelå. Del B ble avionisert med "Dowex 50" harpiks i sur tilstand inntil en pH av 3,25, og harpiksen ble filtrert fra. Solens pH ble senket ytterligere ved tilsetning av 1,1 ml 20 % salpetersyre. Den syrebehandlede sols pH var 1,35 målt ved 25°C. En liten del av denne sol ble tørret direkte i en ovn med luftsirkulasjon i ca. 20

timer ved 100°C , og overflaten ble bestemt ved hjelp av nitrogenadsorpsjon ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåte. A_n var $367 \text{ m}^2/\text{g}$. Denne sols overflate ved kaustisk titrering (S_t) ble fastslått ved hjelp av den ovenfor beskrevne fremgangsmåte. S_t var $745 \text{ m}^2/\text{g}$.

Delen C av den opprinnelige sol ble anbragt i en i bevegelse befintlig 3-halset kolbe forsynt med en tilbakeløpskondensator, og det hele ble så oppvarmet på dampbad. Solen ble holdt ved en temperatur av 90°C i 3 timer og ble så avkjølt til værelsetemperatur. Den således varmebehandlede sol hadde en pH av 9,8 målt ved 25°C og en egenvekt av 1,105 ved 25°C . En mindre del av denne varmebehandlede sol ble avionisert og tørret på samme måte som beskrevet under "analyse" ovenfor, og overflatearealet som bestemt ved hjelp av nitrogenadsorpsjon var $22 \text{ m}^2/\text{g}$. Overflatearealet som bestemt ved kaustisk titrering av solen var $604 \text{ m}^2/\text{g}$.

Delen D av den opprinnelige sol ble behandlet med "Dowex 50" harpiks i sur tilstand inntil solens pH var blitt senket til 3,25, og harpiksen ble filtrert fra. En liten del av denne stabiliserte sol ble tørret på samme måte som beskrevet under "analyse" ovenfor, og overflatearealet som bestemt ved nitrogenadsorpsjon var $370 \text{ m}^2/\text{g}$. Overflatearealet som bestemt ved kaustisk titrering av solen var $707 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prøver av hver av de 4 soler beskrevet ovenfor ble undersøkt under elektronmikroskopet, og mikrotome snitt av hvert av de tørre pulvere ble fremstilt i overensstemmelse med den ovenfor angitte fremgangsmåte. De mikrotome snitt ble fotografert ved hjelp av elektronmikroskopet.

De ovennevnte kiselsyresoler ble alle oppbevart ved værelsetemperatur i tett forseglede polyetylenbeholdere. Etter eldning i 15 dager ble de følgende resultater oppnådd.

Del B hadde et nitrogenoverflateareal av $372 \text{ m}^2/\text{g}$,
del C hadde et nitrogenoverflateareal av $23 \text{ m}^2/\text{g}$, og
del D hadde et A_n av $356 \text{ m}^2/\text{g}$.

Solene ble undersøkt under elektronmikroskop, og det ble fremstilt mikrotome snitt av av de tørre pulvere for undersøkelse under elektronmikroskop. Etter eldning i ytterligere 15 dager ble de følgende resultater oppnådd:

Del A, A_n var $50 \text{ m}^2/\text{g}$,
del B, A_n var $410 \text{ m}^2/\text{g}$,
del C, A_n var $26 \text{ m}^2/\text{g}$,
del D, A_n var $395 \text{ m}^2/\text{g}$.

Også disse soler ble undersøkt under elektronmikroskop, og mikrotome snitt av de tørre pulvere ble også undersøkt under elektronmikroskop.

I tillegg ble de kaustiske avpolymeriseringshastigheter for solene C og D bestemt etter eldning i 30 dager ved de fremgangsmåter som er beskrevet i US patent nr. 2.614.995, og resultatene er gjengitt på henholdsvis fig. 8, kurve J, og fig. 6, kurve E.

Etter eldning i ytterligere 33 dager ble de følgende resultater oppnådd:

Del A, S_t var $646 \text{ m}^2/\text{g}$,
del B, S_t var $736 \text{ m}^2/\text{g}$,
del C, S_t var $530 \text{ m}^2/\text{g}$,
del D, S_t var $675 \text{ m}^2/\text{g}$.

Eksempel 2

Fremstilling av silisiummetall

Analysen for det silisiummetall som ble anvendt ved dette forsøk, var 99,03 % Si, 0,02 % Ca, 0,27 % Al og 0,28 % Fe. 160 g av -40 mesh fraksjonen av dette silisiummetall som var blitt malt i en kulemølle på lignende måte som beskrevet i eksempel 1, ble bragt sammen med 35 g metall med samme renhet og som var blitt malt i en tidligere sats. Disse 195 g -40 mesh silisiummetall ble aktivert ved tilsetning til 2100 ml destillert vann i en korrosjonsfast beholder som ble holdt i bevegelse, og 300 ml 48 % vandig flussyre av analysekvalitet ble så langsomt tilsatt. Da gassutviklingen fra den aktiverte oppslemming i det vesentlige hadde opphørt, ble den filtrert, vasket og lagret på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Fremstilling av grunnsol

Den kiselsyresol som ble valgt for anvendelse som grunnsol i denne sats, var den avioniserte sol fremstilt som beskrevet i eksempel 3 i norsk patent nr. 119735. 215 g av den nyfremstilte, avioniserte sol ble anbragt i en 12 liters kolbe forsynt med en omrører og en tørris/acetonekjølt tilbakeløpskondensator. Reaksjonsbeholderen ble luftet og spylt på samme måte som

beskrevet i eksempel 1. 1760 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble satt til reaksjonsbeholderen, og grunnsolen ble avkjølt til 10°C ved hjelp av sirkulerende kjølevann gjennom badet fra reaksjonsbeholderen. 77 g vannfri ammoniakk ble langsomt tilsatt.

Reaksjonstrinn

Reaksjonen ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at grunnsolen ble forvarmet til 25°C før begynnende tilsetning av silisiummetall. Videre var den mengde ammoniumhydroxyd som ble tilsatt for fortynning, 7280 ml i denne sats. Temperaturen under reaksjonstiden ble holdt mellom 25 og 30°C, og hydrogenutviklingsmengden varierte mellom 1,0 og 1,1 liter/min.

Konsentrering

Inndampningen under konstant volum ble utført på lignende måte som beskrevet i eksempel 1 idet temperaturen til den kokende kisel-syresol ble holdt mellom 19 og 32°C. Etter at hele reaksjonsblandingen var blitt satt til konsentreringsapparatet, ble det ikke tilført ytterligere destillert vann, og solen ble innkokt til 1700 ml. Den konsentrerte kiselsyresol ble filtrert under vakuum gjennom Whatman Nr. 42 papir. Utbyttet var 1772 g sol inneholdende 18 % SiO₂.

Analyse

pH = 9,1 ved 25°C. Samlet alkalinitet, bestemt som % NH₃ = 0,38 %. $A_n = 377 \text{ m}^2/\text{g}$. $S_t = 917 \text{ m}^2/\text{g}$. $d_s = 97,3 \text{ nm}$.

Eksempel 3

Fremstilling av silisiummetall

Silisiummetallet som ble anvendt i denne sats, hadde følgende analyse: 98,9 % Si, 0,34 % Fe, 0,08 % Ca og 0,28 % Al.

195 g av dette silisiummetall som var blitt malt på samme måte som i eksempel 1, ble aktivert som beskrevet i eksempel 2.

Fremstilling av grunnsol

Kiselsyresolen som ble benyttet ved fremstillingen av grunnsolen for denne sats, inneholdt 18,3 % SiO₂ og hadde en gjennomsnittlig overflatediameter (d_s) av ca. 8 nm. Solen var blitt eldet ved værelsetemperatur og en pH av 9,6 i 40 dager før den ble anvendt i denne sats. 40,4 g av denne sol ble anbragt i reaksjonsbeholderen beskrevet i de ovennevnte eksempler, og 6140 ml vandig ammonium-

hydroxyd med analysekvalitet ble tilsatt.

Reaksjonstrinn

Reaksjonstrinnet ble utført som beskrevet i eksempel 2 uten tilsetning av fortynnende ammoniumhydroxyd. Reaksjonstemperaturen varierte mellom 19 og 29°C. Før reaksjonsblandingen ble filtrert, ble det avtrukket en liten prøve, og etter filtreringen ble den samlede alkalinitet, uttrykt som % NH₃, bestemt. Den samlede alkalinitet var 25,8 % NH₃. En mindre del ble også avtrukket og filtrert omhyggelig og partikkelstørrelsen d_s bestemt ved elektronmikroskopi. d_s for konsentrering var 48,7 nm.

Konsentrering

Denne sats ble konsentrert til ca. 1700 ml på samme måte som beskrevet i de ovennevnte eksempler. Den resulterende kiselsyresol inneholdt 13,5 % SiO₂ og hadde en samlet vekt av 1884 g.

Analyse

pH 9,35 ved 25°C. Samlet alkalinitet som % NH₃ 0,22 %. Viskositet ved 25°C 1,77 cps. A_n 336 m²/g, d_s 50,0 nm. Samlet natrium 10 ppm, samlet Fe 4,2 ppm, og samlet Ca 2,4 ppm.

Eksempel 4

Fremstilling av silisiummetall

207 g silisiummetall med en partikkelstørrelse av 8 mesh og derunder ble anbragt i den i eksempel 1 beskrevne kulemølle. Silisiummetallet hadde en analyse av 97,51 % Si, 1,01 % Fe, 0,05 % Ca og 0,44 % Al. Metallet ble malt i kulemølle i 20 timer på den i eksempel 1 beskrevne måte, og finfraksjonene ble fraskilt ved sikting gjennom en 40 mesh sikt. Det ble fremstilt 187 g materiale med en partikkelstørrelse under 40 mesh.

Reaksjonstrinn

5600 ml destillert vann og 3100 ml vandig ammoniumhydroxyd med analysekvalitet ble satt til reaksjonsbeholderen beskrevet i de ovennevnte eksempler. Ammoniumhydroxydet inneholdende ca. 9 % NH₃ ble forvarmet til 27°C før begynnende tilsetning av silisiummetall. Reaksjonstrinnet ble så utført som beskrevet i eksempel 3. Reaksjonstemperaturen ble holdt mellom 27 og 29°C. Reaksjonsblandingen ble derpå filtrert for å fjerne ureagert materiale.

Konsentrering

Konsentreringen av denne kiselsyresol ble utført som beskrevet i eksempel 2 idet temperaturen til den kokende kiselsyresol varierte mellom 23 og 28°C. Solen ble konsentrert til ca. 790 ml. Det ble oppnådd 940 g sol med en egenvekt av 1,211 ved 25°C, hvilket tilsvarer 31,1 % SiO₂. Den konsentrerte sol ble filtrert gjennom "Solka-floc" båret på Whatman Nr. 54 filterpapir. Det oppsto noen fortynning under filtreringen, og den oppnådde sol hadde en SiO₂ konsentrasjon av 17,4 %.

Analyse

A_n 349 m²/g. S_t 787 m²/g. d_s 16,1 nm.

Solbehandling og eldning

Solen ble delt i to deler. Del A ble eldet som den forelå. Del B ble anbragt i en 1 liters, 3-halset kolbe utstyrt med en omrører og tilbakeløpskondensator og anbragt på et dampbad. Denne sol ble oppvarmet i 6 timer ved en temperatur mellom 91 og 95°C og så avkjølt til værelsetemperatur. Overflaten til denne varmebehandlede sol som bestemt ved nitrogenadsorpsjon (A_n) var 276 m²/g. S_t var 490 m²/g. pH var 9,4 ved 25°C. Den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne sol ble bestemt, og resultatet er gjengitt på fig. 7, kurve I. Se også fig. 7, kurve D, hva gjelder den kaustiske avpolymeriseringshastighet for del A av denne sol før eldning.

Del A ble eldet ved værelsetemperatur i 28 dager og viste følgende analyse: d_s 16,1 nm, A_n 305 m²/g, S_t 681 m²/g. Kurve C på fig. 7 gjengir den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne eldede sol. Kurve H på fig. 7 viser hastigheten for den samme sol etter 40 dagers eldning.

Eksempel 5

Fremstilling av silisiummetall

50 g minus 40 mesh silisiummetall malt på samme måte som beskrevet i eksempel 1, ble aktivert som beskrevet i eksempel 2.

Fremstilling av grunnsol

Kiselsyresolen benyttet i grunnsolen for denne sats inneholdt 16 % SiO₂ og hadde en gjennomsnittlig partikkeloverflatediameter av 97,8 nm. Denne sol var blitt eldet ved værelsetemperatur og en pH av 9,4 i 70 dager før den ble benyttet i denne sats. 446 g av denne

sol ble tilført reaksjonsbeholderen. 925 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble satt til kiselsyresolen, og grunnsolen ble avkjølt til 12°C. 147 g vannfri ammoniakk ble langsomt satt til den avkjølte grunnsol. Reaksjonskolben ble så spylt med nitrogen.

Reaksjonstrinn

50 g aktivert silisiummetall ble satt til grunnsolen i løpet av 1 time på samme måte som beskrevet i eksempel 1. Reaksjonsblandingens temperatur ble holdt mellom 25 og 30°C, og hydrogenutviklingsmengden varierte mellom 0,68 og 1,0 liter/min. 15 minutter etter begynnende tilsetning av silisiummetall til reaksjonsblandingen påbegyntes en tilsetning av 1390 ml ammoniumhydroxyd med konstant hastighet. Det vandige ammoniumhydroxyd ble tilsatt med en slik hastighet at alt ammoniumhydroxyd ble tilsatt i løpet av 45 minutter. Tilsetningen av silisiummetall og ytterligere ammoniumhydroxyd ble derfor avsluttet på samme tid. Etter avslutning av den ovennevnte tilsetning ble reaksjonsblandingen omrørt i 16 timer og filtrert for å fjerne uoppløselige forurensninger og ureagert silisiummetall som beskrevet i eksempel 1.

Konsentrering

En liten del av den filtrerte reaksjonsblanding ble anbragt i en 1 liters kolbe med rund bunn utstyrt med en omrører og et spylorør. Blandingen ble strippet med nitrogen i 10 timer for å fjerne overskytende ammoniakk. Etter strippingen ble prøven avionisert med "Dowex" 50 Wharpiks inntil en pH av 3,1, og harpiksen ble filtrert fra kiselsyresolen.

Analyse

Den ammoniakk-strippede og avioniserte kiselsyresol hadde en egenvekt av 1,033, hvilket tilsvarer 6,7 % SiO_2 . pH var 3,1 ved 25°C, A_n 325 m^2/g , d_s 122 nm og S_t 695 m^2/g . Den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne sol ble bestemt og er gjengitt på fig. 8, kurve K.

Eksempel 6

Fremstilling av silisiummetall

195 g minus 40 mesh silisiummetall ble aktivert som beskrevet i eksempel 2.

Fremstilling av grunnsol

Kiselsyresolen som ble benyttet i denne grunnsol, ble fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten beskrevet i US patent nr. 3.012.972. Denne kiselsyresol inneholdt 51,5 % SiO_2 , og partiklenes gjennomsnittlige overflatediameter var 56,9 nm. Denne sol var blitt stabilisert med ammoniumhydroxyd og hadde en pH av 8,55 ved 25°C. 65 g av denne sol ble anbragt i reaksjonsbeholderen beskrevet i eksempel 1, og 1980 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble tilsatt. Grunnsolen ble så avkjølt til 10°C, og 25 g vannfri ammoniakk ble langsomt tilsatt. Reaksjonsbeholderen ble så spylt med nitrogen.

Reaksjonstrinn

Den ovennevnte grunnsol ble så oppvarmet til 25°C ved å lede varmt vann gjennom reaksjonsbeholderens kjølebad, og tilsetningen av aktivert silisiummetall ble så påbegynt. Silisiummetallet ble tilsatt i løpet av en 4 timers periode, som beskrevet i eksempel 1. 15 minutter etter begynnende tilsetning av silisiummetall påbegyntes tilsetning av 6825 g ammoniumhydroxyd med konstant hastighet. Tilsetningshastigheten av ammoniumhydroxyd ble kontrollert slik at det var fullstendig tilsatt i løpet av 225 minutter. Tilsetningen av silisiummetall og av ammoniumhydroxyd ble således avsluttet på samme tid. Reaksjonsblandingens temperatur ble holdt mellom 25 og 30°C ved hjelp av utvendig avkjøling. Denne reaksjonsblanding ble gjort ferdig og filtrert på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Konsentrering

Konsentreringen av denne sats ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 2 og ga 2028 g kiselsyresol inneholdende 18,5 % SiO_2 .

Analyse

pH 9,0 ved 25°C, A_n 374 m^2/g og d_s 155 nm. Samlet alkalinitet, uttrykt som % NH_3 , var 0,31. Kurven for den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne sol har en form som vist på fig. 8, kurve L. Mikrotome snitt av det tørre pulver var lik dem som er vist på fig. 5.

Eksempel 7

Fremstilling av silisiummetall

308 g minus 40 mesh malt silisiummetall ble aktivert på samme

måte som beskrevet i eksempel 2.

Fremstilling av grunnsol

Kiselsyresolen benyttet som grunnsol i denne sats var lik den sol som ble fremstilt ifølge eksempel 1. Denne sol inneholdt 20,0 % SiO_2 og hadde en gjennomsnittlig overflatediameter (d_s) av 214 nm. 363 g av denne nylig fremstilte sol ble anbragt i en 22 liters reaksjonsbeholder utstyrt som beskrevet i eksempel 1. 1383 g vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble tilsatt reaksjonsbeholderen, og innholdet ble avkjølt til 10°C. 134 g vannfri ammoniakk ble så langsomt tilsatt. Reaksjonsbeholderen ble spylt med nitrogen.

Reaksjonstrinn

Den ovennevnte grunnsol ble oppvarmet til 25°C ved å lede varmt vann gjennom reaksjonsbeholderens kjølebad, og tilsetningen av silisiummetall ble påbegynt. 308 g aktivert silisiummetall ble tilsatt på samme måte som beskrevet i eksempel 1. Reaksjonsperioden ble imidlertid utvidet til 6,5 timer. 15 minutter etter begynnende tilsetning av silisiummetall påbegyntes tilsetning av 12.520 g ammoniumhydroxyd av analysekvalitet med en konstant hastighet slik at dette materiale ble tilsatt i løpet av 6,25 timer.

Reaksjonsblandingens temperatur ble holdt mellom 25 og 30°C ved hjelp av utvendig avkjøling. Etter avsluttende tilsetning av silisiummetall med ammoniumhydroxyd ble satsen gjort ferdig på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Konsentrering

I denne sats ble konsentreringen utført i en 5 liters beholder og ved konstant volumfordampning av ca. 4000 ml. Fordampningen foregikk i det vesentlige som beskrevet i eksempel 2 idet temperaturen for den kokende kiselsyresol ble holdt mellom 24 og 30°C. Etter at hele reaksjonsblandingens var blitt tilført konsentreringsapparatet, ble kiselsyresolen kokt inn til ca. 3000 ml. Dette ga ca. 3330 g kiselsyresol. d_s for denne sol var ca. 450 nm.

Eksempel 8

Fremstilling av silisiummetall

Silisiummetallet som ble benyttet i denne sats, inneholdt 97,82 % Si, 0,01 % Ca, 0,38 % Al og 1,14 % Fe. 184 g av minus 40 mesh malt metall ble aktivert på samme måte som beskrevet i eksempel 2.

Fremstilling av grunnsol

Kiselsyresolen som ble benyttet i denne sats, ble fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten beskrevet i US patent nr. 2.750.345. Denne sol inneholdt 15 % SiO_2 og hadde en gjennomsnittlig overflatediameter (d_s) av 7 nm. 206 g av denne sol ble anbragt i den 22 liters reaksjonsbeholder som er beskrevet i eksempel 7. 16.320 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble satt til reaksjonsbeholderen, og innholdet ble avkjølt til 10°C . 76 g vannfri ammoniakk ble så langsomt tilsatt.

Reaksjonstrinn

Den ovennevnte grunnsol ble oppvarmet til 25°C ved å lede varmt vann gjennom reaksjonsbeholderens kjølebad. 184 g aktivert silisiummetall ble tilsatt i løpet av 4 timer som beskrevet i eksempel 1. Intet ytterligere ammoniumhydroxyd ble tilsatt under reaksjonsperioden. Reaksjonstemperaturen ble holdt mellom 25 og 29°C . Etter avsluttende tilsetning av silisiummetall ble satsen gjort ferdig på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Denne sats ble konsentrert på samme måte som beskrevet i eksempel 2 og ga ca. 1930 g kiselsyresol.

Den kaustiske avpolymeriseringskurve for denne sol hadde en lignende form som kurven L på fig. 8. Dette viste at partiklene besto av en tett, kuleformet kiselsyrekjerne omgitt av et poröst kiselsyrebelegg.

Eksempel 9

804 g kommersielt 8 mesh og derunder silisiummetall ble anbragt i et 1,1 liter satsvis sandmaleapparat med 10,2 cm innvendig diameter og utstyrt med to nylonskiver med en utvendig diameter av 7,6 cm og montert på akselen. Sandmalemidlet ble fjernet fra møllen før silisiummetallet ble tilført. Silisiummetallet ble således benyttet både som reaksjonsdeltager og som malemiddel. Möller av denne type er beskrevet i US patent nr. 2.581.414.

Fremstilling av grunnsol

Kiselsyresolen som ble benyttet i grunnsolen for denne sats, inneholdt 16,9 % SiO_2 og hadde en gjennomsnittlig overflatediameter av ca. 10 nm. Denne sol var blitt eldet ved værelsetemperatur og en pH av 8,8 i 130 dager før den ble anvendt i denne sats. 15,6 g av

denne sol ble satt til 330 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet og godt blandet.

Reaksjonstrinn

Möllen og det ifyllte silisiummetall ble spylt med nitrogen. Kjölevann ble ledet gjennom möllens kappe med en temperatur av 19°C. Så snart den ovenfor fremstilte grunnsol var blitt satt til möllen, ble denne satt i gang med en akselrotasjon av 1700 rpm. Malingen og reaksjonen ble fortsatt i 30 minutter. Reaksjonsblandingen ble øyeblikkelig filtrert og det store overskudd av silisiummetall ble vasket med vann på filteret.

Denne fortynnede sol ble konsentrert til et volum av ca. 200 ml på samme måte som beskrevet i de foregående eksempler. Den konsentrerte sol inneholdt 7 % SiO_2 , og d_s for denne sol var ca. 20 nm.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for oppbygning av partikkelstørrelsen i en vandig kiselsyresol, hvor finkornet silisiummetall omsettes i en reaksjonsblanding inneholdende inntil 35 vektprosent ammoniakk, k a r a k t e r i s e r t v e d tilveiebringelsen av en grunnsol inneholdende vandig ammoniumhydroxyd og gradvis innføring av aktivt silisiummetall i grunnsolen som før begynnende tilsetning av silisiummetall har en konsentrasjon av kiselsyre som bestemmes i overensstemmelse med ligningen:

$$W = K \cdot \left(\frac{B}{S_c \cdot C} \right)$$

hvor W er kiselsyrekonsentrasjonen i grunnsolen uttrykt i vektprosent på NH_4OH -fri basis og har en verdi mellom 5 og 20, S_c er det utvendige spesifikke overflateareal for de kolloidale kiselsyrepartikler i grunnsolen uttrykt i m^2 pr. gram og har en verdi mellom 17 og 900, C er vekten uttrykt i gram for reaksjonsblandingen før begynnende tilsetning av silisiummetall, B er produksjonshastigheten av kiselsyre i reaksjonsblandingen uttrykt i gram pr. minutt, og K er en faktor mellom 1×10^4 og 1×10^9 , idet det før begynnende tilsetning av silisiummetall anvendes en ammoniakkonsentrasjon i reaksjonsblandingen av 5 - 35 vektprosent og silisiummetall i form

av korn med en diameter av 0,5 - 10 μm tilføres med en hastighet av mellom 10^{-5} og 10^{-3} gram pr. minutt pr. gram reaksjonsblanding for omsetning med vann i nærvær av ammoniakk under dannelselse av kisel-syre og polymerisering av den dannede kisel-syre på de tilstede-værende partikler i grunnsolen, mens ammoniakkonsentrasjonen opp-rettholdes innenfor det nevnte område under metalltilsetningen ved tilbakelöpsdestillering på i og for seg kjent måte av ammoniakk til reaksjonsbeholderen og/eller ved tilsetning av ytterligere ammoniakk.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en grunnsol som kan være i og for seg kjent og som inneholder tette kisel-syrepartikler, poröse kisel-syrepartikler eller poröse kisel-syrepartikler med et forholdsvis tett ytre lag som er ugjennomtrengelig for N_2 -molekyler.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1004598

U.S. patent nr. 2614995

FIG.1 FIG.2

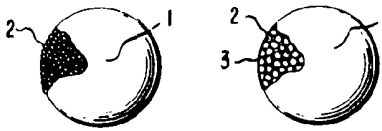


FIG.4

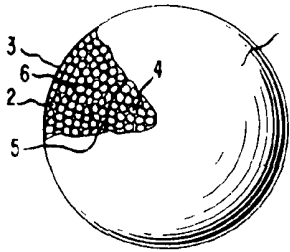


FIG.3 FIG.5

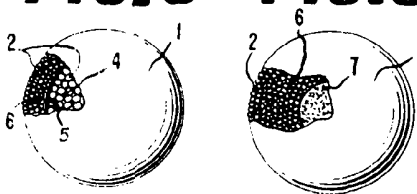


FIG.8

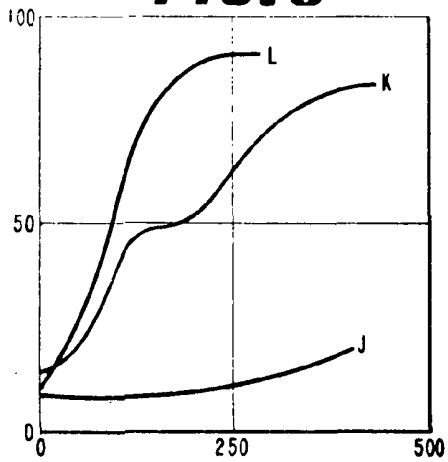


FIG.6

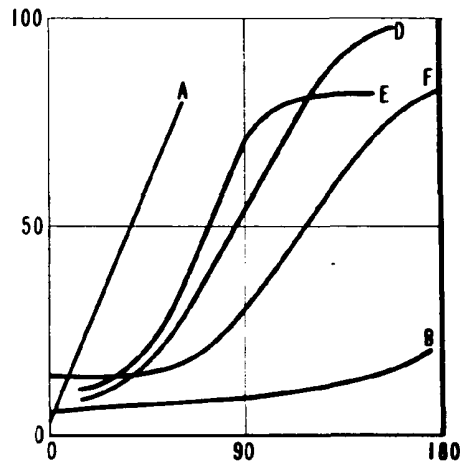


FIG.7

