FI0001018938

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 101893 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.09.1998

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6
C 09C 1/30, C 01B 33/12 // D 21H 17/68

SUOMI-FINLAND
(FI)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 916144

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 27.12.1991

(24) Alkupäivä - Löpdag 27.12.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 29.06.1992

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

28.12.1990 FR 9016420 P

(73) Haltija - Innehavare

1. **Rhone-Poulenc Chimie**, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Persello, Jacques**, 310 Chemin de Calice, La Boisse, 01120 Montluel, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Saostettu piidioksidi, menetelmä sen valmistamiseksi sekä sen käyttö täyteaineena erityisesti papereissa
Utfälld kiseldioxid, förfarande för dess framställning samt dess användning som fyllnadsämne särskilt till papper

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 94091 (A 61K 7/16), DE C 879834 (12 i 38), EP A 122781 (C 09D 5/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena ovat uudet piidioksidit, jotka ovat pintakemialtaan sellaiset, että niillä on mikromooleina per neliömetri piidioksidia ilmaistuna kationisia paikkoja yli 0,05. Ne valmistetaan käyttämällä menetelmää, jossa käsitellään piidioksidisuspensiota, jonka pH-arvo on korkeintaan 8, vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla, reaktioseoksen pH nostetaan arvoon 3,5 tai sitä korkeammaksi, erotetaan piidioksidi tästä reaktioseoksesta ja kuivataan saatu piidioksidi lopuksi. Keksinnön kohteena on myös näiden piidioksidien käyttö paperin täyteaineina.

Uppfinningen gäller nya kiseloxider med sådan ytkemi att de som mikromol per kvadratmeter kiseloxid har katjoniska platser över 0,05. De framställs enligt ett förfarande i vilket behandlas en kiseloxidsuspension med pH värde högst 8 med en organisk eller oorganisk salt av en minst divalent metallisk element, pH-värden av reaktionsblandningen upphöjs till 3,5 eller till ett ännu högre värde, kiseoloxiden separeras av denna reaktionsblandning och den åstandkomna kiseloxiden uttorkas till sist. Uppfinningen gäller även användningen av dessa kiseloxider som fyllnadsämne i papper.

Saostettu piidioksidi, menetelmä sen valmistamiseksi sekä sen käyttö täyteaineena erityisesti papereissa - Utfälld kiseldioxid, förfarande för dess framställning samt dess användning som fyllnadsämne särskilt till papper

Tämä keksintö liittyy yleisesti ottaen uusiin pintakemialtaan entistä parempiin piidioksideihin, niiden valmistusmenetelmään sekä käyttöön täyteaineina erityisesti papereissa.

Kohteena ovat välillisesti myös tietyt piidioksidisuspensiot.

Tarkemmin sanoen keksintö koskee piidioksideja, joiden kemiallinen retentio ja toisaalta adsorptiokyky, erityisesti mitä tulee paperimusteisiin, ovat huomattavan hyvät.

On tunnettua, että piidioksideja voidaan edullisesti käyttää paperinvalmistuksessa, joko massan täyteaineina sanomalehtipaperin tyyppisissä papereissa tai päällystetäyteaineena erikoispapereissa, joiden pinnan laadun tulee olla erityisen hyvä, esimerkiksi värimustesuihkukirjoittimiin tarkoitetuissa papereissa.

Paperimassaan sekoitetut piidioksidit parantavat merkittävästi yhtä tai useampaa seuraavista ominaisuuksista: esimerkiksi läpikuultamattomuus, valkoisuus, tiheys, huokoisuus, mekaaniset ominaisuudet ja painettavuus.

Joidenkin niin kutsuttujen erikoispapereiden tulee lisäksi olla pinnaltaan erittäin korkealaatuisia. Näin esimerkiksi värimustesuihkukirjoittimiin tarkoitettujen papereiden, joiden on toistettava värit hyvin tarkasti. Tällaiset pinnat voidaan saada päällystämällä (pinnoitus) paperiarkkeja piidioksidipohjaisia päällystysseoksia käyttäen.

On tunnettua, että tällaiset tavoitellut massan tai pinnan ominaisuuksien parantamiset liittyvät käytettävien piidioksidien fysikaalisiin rakenteeseen ja muotoon (morfologiaan) liittyviin ominaisuuksiin. Tällaisia ominaisuuksia ovat ennen kaikkea ominaispinta, huokosten koko ja tilavuus sekä aggregaattien ja agglomeraattien koko, jotka täytyy säätää sopiviksi halutun lopputuloksen mukaan.

Vaikka tähän asti kehitetyt piioksidit sopivat moniin sovelluskohteisiin paperinvalmistuksessa, niillä on kuitenkin tietyt haittapuolensa.

Esimerkiksi nykyisin massan täyteaineina käytettävien piidioksidien kemiallinen retentiokyky. Kemiallinen retentio kvantifioi piidioksidin adsorboitumista paperin selluloosakuituihin. Tässä patenttihakemuksessa kemiallisella retentiolla tarkoitetaan selluloosakuituihin todella adsorboituneen piidioksidin määrän suhdetta massaan käytetyn piidioksidin kokonaismäärään. Huono kemiallinen retentio vaikuttaa haitallisesti menetelmän taloudellisuuteen, aiheuttaa saasteongelmia ja ongelmia jätevesien käsittelyssä sekä heikentää paperin lopullisia ominaisuuksia. Lisäksi nykyisin päällystetäyteaineina käytettävien piidioksidien laatu ei ole niin hyvä, että musteiden pintatunkeutumista voitaisiin säädellä tarkkaan ja toisaalta, että ne adsorboituisivat nopeasti. Nämä ehdot on kuitenkin täytettävä, jotta jälki olisi niin sanotusti erittäin tarkka.

Eräs tämä keksinnön kohteista ovat siis uudet piidioksidit, joiden kemiallinen retentio ja adsorptiokapasiteetti, erityisesti mitä tulee musteisiin, ovat entistä paremmat ja jotka siis sopivat täysin käytettäväksi paperikoostumuksissa.

Eräs keksinnön toinen kohde on menetelmä, jonka avulla tällaisia piidioksideja valmistetaan.

Patentin hakija on havainnut, että jotkut massan täyteaineiden tai paperien päällysteiden täyteaineiden toivottavat ominaisuudet eivät riippuneet vain käytettyjen piidioksidien rakenteellisista ominaisuuksista, vaan myös niiden pinnan kemiasta. Erityinen havainto oli, että pintakemian säätelyllä pystyttiin vaikuttamaan edullisesti kemiallisen retention ja adsorptiokyvyn kaltaisin ominaisuuksiin.

Mainittu havainto on tämän keksinnön perusta.

Piidioksidin pintaominaisuuksiin, erityisesti pinnan anionisissa tai kationisissa kohdissa, on nyt pystytty vaikuttamaan niin, että niihin suhteessa alalla aiemmin käytettyihin piidioksideihin, joilla kuitenkin on sama rakenne, on saatu mainitut paremmat ominaisuudet. On myös kehitetty piidioksidien pinnan käsittelemiseen sopiva menetelmä, jonka avulla saadaan yksinkertaisella tavalla keksinnön mukaisia uusia piidioksideja.

Keksinnön mukaiselle erityisesti täyteaineeksi sopivalle saostetulle piidioksidille on tunnusomaista se, että se on pinnan kemialtaan sellainen, että sen kationisten paikkojen lukumäärä, ilmaistuna mikromooleina/piidioksidineliömetri, on yli 0,05.

Toisaalta keksinnön mukaiselle piidioksidin valmistusmenetelmälle on tunnusomaista se, että siinä a) käsitellään piidioksidisuspensiota, jonka pH-arvo on korkeintaan 8, vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla, b) mainitun suolan lisäämisen jälkeen reaktioseoksen pH nostetaan arvoon 3,5 tai sitä korkeammaksi, c) erotetaan piidioksidi tästä reaktioseoksesta ja d) kuivataan saatu piidioksidi lopuksi.

Keksinnön kohteena ovat myös piidioksidit, jotka on saatu tai jotka voidaan saada tätä menetelmää käyttäen.

Keksintö koskee myös piidioksidisuspensioita, jotka voidaan suoraan valmistaa keksinnön mukaisista piidioksideista tai edellä kuvattua menetelmää käyttäen; nämä suspensiot ovat huomattavan stabiileja ajan suhteen.

Lopuksi keksinnön kohteena on myös edellä kuvatun kaltaisten tai kuvatun menetelmän mukaisesti valmistettujen piidioksidien käyttö papereiden täyteaineina.

Muita keksinnön piirteitä, toteutusmuotoja ja etuja tulee esiin seuraavassa kuvauksessa, jonka esimerkit ovat konkreettisia, mutteivät kuitenkaan rajoittavia, vaan kuvaavia.

Kuten jo tuli esiin, keksinnön mukaisten piidioksidien huomattavimmat piirteet liittyvät niiden pintakemiaan. Tarkemmin sanoen pintakemian osalta tärkein ominaisuus on pintapaikkojen, erityisesti kationisten paikkojen määrä ja luonne.

Määrää mitataan mikromooleina kationisia paikkoja kohti neliömetriä piidioksidia.

Käytännössä mittauksessa toimitaan seuraavaan tapaan.

Kationisten paikkojen määrä määritetään molekyylisondina käytettävän anionisen pinta-aktiivisen aineen määränä, joka spesifisen adsorption avulla kiinnittyy piidioksidiin. Adsorptio toteutuu vakio-pH-arvossa 6,5 ja piidioksidipitoisuuden pinta-alaa kohden (m^2) ollessa sellainen, että suhde piidioksidiin adsorboituneen pinta-aktiivisen aineen pitoisuuden ja tasapainottavan pinta-aktiivisen aineen välillä on 1. Paikkojen määrä ilmaistaan mikromooleina paikkoja kohti yhtä neliömetriä piidioksidia. Paikkojen määrän mittaamisessa on vähintään kaksi vaihetta. Ensin määritetään likimääräinen paikkojen määrä, myöhemmin täsmällinen paikkojen määrä mittaamalla piidioksidiin adsorboituneen pinta-aktiivisen aineen pitoisuuden ja tasapainottavan pinta-aktiivisen aineen suhteen ollessa 1.

1.1 Likimääräinen kationisten paikkojen määrä

Määrä m_1 (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua piidioksidia dispergoidaan 50 g:n natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuokseen, 10,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 6,50 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuosta, 0,10 mol/l. Piidioksidin massa m_1 määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

m_1= (30/S), jossa S on piidioksidin ominaispinta m^2/g BET-menetelmällä määritettynä ja tarkoittaa huokosiltaan yli 1,3 nm:n olevaa pintaa.

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, lämpötila 25 °C. Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan, 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti (pinnalle jäävä, sakan yllä oleva neste) suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella. Saadaan liuos E1 lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:aan kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R1 saadaan lisäämällä 5,000 g natriumdioktyylisulfosukkinaattiliuosta 95,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 10 µmol/g.

Anioninen pinta-aktiivinen aine analysoidaan sameusmittarilla, lisätään 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuosta, pitoisuus 5 µmol/g. Liuosten E1 ja R1 sameudet mitataan, 550 nmM suhteessa kaadetun PB:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun PB:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_{E1} ja V_{R1} ovat tilavuudet kaadettua PB:tä liuoksissa E1 ja R1.

Piidioksidiin adsorboitunut DDS-määrä määritetään seuraavan suhteen avulla:

$$Q_C = [500-(250.V_{E1}/V_{R1})]/30 \quad \text{(mikromoolia/m}^2\text{)}$$

:

1.2 Kationisten paikkojen täsmällisen määrän määrittäminen

Määrä m (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua piidioksidia dispergoidaan 50 g:n natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuokseen, 10,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 6,50 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuosta, 0,10 mol/l. Piidioksidin massa m määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

$$m = \frac{250}{Q_c.S}$$

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, 25 °C. Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan nopeudella 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti (pinnalle jäävä neste) suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella.

Saadaan liuos E lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:aan kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R saadaan lisäämällä 5,000 g natriumdioktyylisulfosukkinaattiliuosta 95,00 g:aan kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 10 µmol/g.

Anioninen pinta-aktiivinen aine analysoidaan sameusmittarilla, lisätään 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuosta, pitoisuus 5 µmol/g. Liuosten E ja R sameudet mitataan, 550 nm suhteessa kaadetun PB:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun PB:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_E ja V_R ovat tilavuudet kaadettua PB:tä liuoksissa E ja R.

Kationisten paikkojen määrä (mikromoolia/m²) määritetään seuraavan suhteen mukaan:

$$N_c = [500-(250.V_E/V_R)]/m$$

Tässä tapauksessa, kuten jo tuli esiin, keksinnön mukaisten piidioksidien kationisten paikkojen määrä on yli 0,05.

Erään keksinnön mukaisen suositeltavan toteutusmuodon mukaan tämä määrä on vähintään 0,1 ja vielä edullisemmin vähintään 0,2, erityisesti 0,2 - 60.

Keksinnön mukaisilla piidioksideilla voi olla myös tietty määrä sen pinnalle jakautuneita anionisia paikkoja. Tämä määrä mitataan mikromooleina anionisia paikkoja kohti neliömetriä piidioksidia.

Käytännössä mittaus suoritetaan seuraavaan tapaan:

anionisten paikkojen määrä määritetään molekyylisondina käytetyn kationisen polyelektrolyytin määräksi, joka kiinnittyy spesifisen adsorption avulla piidioksidiin.

2.1 Likimääräinen anionisten paikkojen määrä

Määrä m_1 (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua piidioksidia dispergoidaan 50 g:aan 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuokseen, 5,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 8,5 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuoksia, 0,1000 mol/l.

Piidioksidin massa m_1 määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

m_1= (15/S), jossa S on piidioksidin ominaispinta m^2/g BET-menetelmällä määritettynä ja tarkoittaa huokosiltaan yli 1,3 nm:n pintaa.

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, 25 °C.

Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan, 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R1 saadaan lisäämällä 5,000 g 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidiliuosta (PB) 95,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 5,00 µmol/g.

Kationinen polyelektrolyytti analysoidaan sameusmittarilla, lisätään natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuosta, pitoisuus 10 µmol/g. Liuosten E1 ja R1 sameudet mitataan, 550 nm suhteessa kaadetun DDS:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun DDS:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_{E1} ja V_{R1} ovat tilavuudet kaadettua DDS:tä liuoksissa E1 ja R1. Piidioksidiin adsorboitunut DDS-määrä määritetään seuraavan suhteen avulla:

$$Q_A = [250-(125.V_{E1}/V_{R1})]/15 \quad \text{(mikromoolia/m}^2\text{)}$$

2.2 Anionisten paikkojen täsmällisen määrän määrittäminen

Määrä m (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua piidioksidia dispergoidaan 50 g:n 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuokseen, pitoisuus 5,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 8,0 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuoksia, 0,1000 mol/l.

Piidioksidin massa m määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

$$m = \frac{125}{Q_A.S}$$

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, 25 °C. Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan, 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella.

Saadaan liuos E lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:aan kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R saadaan lisäämällä 5,000 g 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidiliuosta (PB)
95,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 5 µmol/g.

Kationinen polyelektrolyytti analysoidaan sameusmittarilla, lisätään natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuosta, pitoisuus 10 µmol/g. Liuosten E ja R sameudet mitataan, 550 nm suhteessa kaadetun DDS:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun DDS:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_E ja V_R ovat tilavuudet kaadettua PB:tä liuoksissa E ja R.

Anionisten paikkojen määrä (mikromoolia/m²) määritetään seuraavan suhteen mukaan:

$$N_A = 2[250-(125.V_E/V_R)]/m$$

Tässä tapauksessa, kuten jo tuli esiin, keksinnön mukaisten piidioksidien anionisten paikkojen määrä on 5 -120 µmol/m², erityisesti 10 -60 µmol/m².

Toisaalta myös varauspiste nollaa, PZC, voidaan pitää eräänä keksinnön mukaisten piidioksidien tunnuspiirteenä.

Nollavarauspiste (PZC) on piidioksidisuspension pH-arvo, jossa kiinteän pinnan sähköinen varaus on nolla, olipa ympäristön ionivoima mikä tahansa. PZC mittaa pinnan todellisen pH-arvon siinä mielessä, kuinka vähän se sisältää tällaisia ionityyppisiä epäpuhtauksia.

Sähköinen varaus määritetään potentiometrin avulla. Menetelmän periaate perustuu piidioksidin pinnalle adsorboituneiden tai siitä desorboituneiden protonien kokonaistaseeseen annetussa pH-arvossa.

Yhtälöillä, jotka kuvaavat operaation kokonaistasetta, voidaan helposti osoittaa, että pinnan sähkövaraus C, suhteessa nollaa vastaavaan vertailupintavaraukseen, saadaan yhtälöstä:

$$C = \frac{F \cdot (H - OH)}{A.M}$$

jossa:
A on kiinteän aineen ominaispinta m^2/g,
M on kiinteän aineen määrä suspensiossa grammoina,
F on Faradayn vakio ja
H tai OH on H^+- tai OH^--ionien ylimäärän muutos pintayksikköä kohden kiinteässä aineessa.

PZC:n kokeellinen mittaaminen suoritetaan seuraavaan tapaan.

Käytetään menetelmää, jota kuvaavat Berube ja de Bruyn, J. Colloid Interface Sc. 1968, 27, 305.

Piidioksidi pestään erittäin resistiivisellä (10 megaohm.cm) deionisoidulla vedellä etukäteen, kuivataan ja suoritetaan kaasujen poisto.

Valmistetaan sarja pHo-arvoltaan 8,5 olevia liuoksia lisäämällä KOH tai HNO3 ja jotka sisältävät satunnaiselektrolyyttiä (KNO3) vaihtelevia pitoisuuksia, 10^{-5} - 10^{-1} moolia/l.

Näihin liuoksiin lisätään annettu määrä piidioksidia ja annetaan muodostuneiden suspensioiden pH:n stabiloitua, sekoitetaan 24 tuntia typen alla 25 celsiusasteen lämpötilassa. Olkoon tämä arvo pH'o.

Muodostetaan standardiliuokset supernatantista, joka on saatu sentrifugoimalla 30 minuuttia nopeudella 10000 kierrosta minuutissa osasta näitä samoja suspensioita. Olkoon supernatanttien pH pH'o.

Seuraavaksi tunnettu tilavuusmäärä näitä suspensioita ja vastaavia standardiliuoksia saatetaan arvoon pHo lisäämällä tarvittava määrä KOH, sitten suspensioiden ja standardiliuosten annetaan stabiloitua 4 tunnin ajan.

Suspensioiden potentiometrinen analyysi suoritetaan pHo:sta lisäämällä typpihappoa, kunnes pHf = 2,0.

On edullista käyttää happolisäyksiä, jotka saavat aikaan 0,2:n pH-yksikön muutoksen. Jokaisen lisäyksen jälkeen pH:n annetaan stabiloitua 1 minuutin ajan.

Olkoon Vh.Nh happoekvivalenttien määrä, jolla päästään pHf:ään.

pHo:sta merkitään lauseke (Vh.Nh - Voh.Noh) suhteessa kaikkien suspensioiden (vähintään 3 ionivahvuutta) ja standardiliuosten lisättyihin pH-arvoihin.

Jokaisella pH-arvolla (0,2:n yksikön välein) erotus muodostuu suspension ja vastaavan standardiliuoksen H^+- tai OH^--kulutuksesta. Tämä tehdään kaikilla ionivahvuuksilla.

Saadaan lauseke (H - OH), joka kuvaa pinnan protonien kulumista. Pintavaraus lasketaan yllä olevasta yhtälöstä.

Sitten merkitään pintavarauskäyrät suhteessa pH-arvoon kaikilla huomioon otettavilla ionivoimilla. PZC on käyrien leikkauspisteessä.

Piidioksidin pitoisuus säädetään sen ominaispinnan suhteen.

Voidaan käyttää esimerkiksi 2-prosenttisia suspensioita 50 m2/g:n kolmen ionivoiman (0,1, 0,01 ja 0,001 moolia/litra) piidioksideille.

Analyysissä käytetään 100 ml suspensiota ja 0,1 moolia kaliumhydroksidia.

Tässä keksinnössä PZC voi siis olla 2-9, erityisesti 3-7.

Kuten edempänä esityksessä tulee selvemmin esiin, keksinnön mukaisten piidioksidien pinnan kemian luonteenomaisia piirteitä, erityisesti kationisten paikkojen ja anionisten paikkojen fraktioita piidioksidien pinnalla, voidaan muunnella ja säädellä haluttuun tapaan. Siinä käytetään seuraavassa yksityiskohtaisesti selvennettyä valmistusmenetelmää. Tässä voidaan jo tuoda esiin, että keksinnön mukainen menetelmä koostuu pääasiallisesti piidioksidien seostamisesta (ransk. doper) vähintään kaksiarvoisella metallialkuaineella. Keksinnössä tämä metallialkuaine sidotaan kemiallisesti tähän pintaan.

Kemiallinen sitoutuminen on ymmärrettävissä kun ajatellaan piidioksidin käyttäytymistä silloin, kun se on suspensiona vedessä, pH-arvon ollessa esimerkiksi 7. Tällöin ei ole havaittavissa metallisen alkuaineen desorptiota lainkaan tai se on vain häviävän vähäistä johtuen hyvin vähäisistä määristä kemiallisesti sitoutumattomia metallialkuaineita, jotka voivat olla peräisin piidioksidista, jonka valmistuspuhtausaste ei ole ollut aivan ensiluokkainen.

Sitoutumatta tai rajoittumatta mihinkään erityiseen teoriaan voidaan olettaa sidoksen olevan todennäköisesti tyyppiä Si-O-X (X edustaa metallista alkuainetta).

On syytä tuoda esiin, että juuri metallialkuaine on osa sidosta Si-O-X, toisin kuin joissain tähän asti käytetyissä piidioksideissa, joiden pinnalla voi olla metallialkuainetta suolan muodossa, ei kemiallisesti sitoutuneena tai peruuttamattomasti adsorboituneena.

Keksinnön erään suositeltavan toteutusmuodon mukaan piidioksideilla suhde [kationisten paikkojen määrä]/[kationisten paikkojen + anionisten paikkojen määrä] sijoittuu alueelle 0,1 - 0,6, erityisesti alueelle 0,1 - 0,4.

Kuvattujen keksinnön mukaisten piidioksidien kemialliseen retentioon ja adsorptiokykyyn vaikuttavien pinnan kemian ominaisuuksien samoin kuin tällaisia piidioksideja sisältävien suspensioiden stabiilisuuden lisäksi keksinnön mukaisilla piidioksideilla voi olla myös sellaisia fysikaalisia ominaisuuksia, joiden ansiosta ne sopivat erityisen hyvin käytettäväksi papereiden täyteaineina.

Näitä ominaisuuksia, jotka ovat luonteeltaan rakenteellisia, kuvataan seuraavaksi.

Keksinnön mukaisten piidioksidien ominaispinta BET (ransk. la surface spécifique BET) on yleisesti ottaen 10-300 m^2/g, edullisesti 60-200 m^2/g.

Ominaispinta BET on määritetty Brunauer-Emmett-Tellerin menetelmän (The Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol. 60, p.309) sekä normin NF X11-622 (3.3) mukaisesti.

Keksinnön mukaisten piidioksidien öljynimukyky voi olla 80-500 $cm^3/100$ g piidioksidia, mittauksissa on käytetty ranskalaista standardia NFT 30-022 (maaliskuu 1953), apuna dibutyyliftalaatti (DBP).

Tarkemmin sanoen öljynimukyky voi olla 100-400 $cm^3/100$ g.

Keksinnön mukaisten piidioksidien huokoisuus puolestaan voi olla 1-10 cm^3/g, erityisesti 2-5 cm^3/g (elohopeahuokoisuusmittari).

Keksinnön erään erityisen toteutusmuodon mukaan piidioksidit ovat saostuspiidioksideja.

Seuraavaksi kuvataan keksinnön mukaisia piidioksideja yksityiskohtaisemmin.

Kuten edellä tule esiin, menetelmän vaiheissa a) ja b) käsittely kohdistuu olennaisesti pinnan kemiaan, eli käsiteltävien piidioksidien pinnan kemialliset ominaisuudet muuttuvat käsittelyssä, eivät niiden rakenteelliset tai muotoa koskevat ominaisuudet.

Keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa a) käsitellään siis piidioksidien suspensioita, tavallisesti vesisuspensioita.

Suspensiot on voitu valmistaa millä tahansa tunnetulla menetelmällä, ja suspension sisältämät piidioksiditkin voivat olla tyypiltään mitä tahansa tunnettua piidioksidia eli saos-, geeli- tai pyrogeenisiä piidioksideja.

Keksinnön mukaisten piidioksidien valmistusmenetelmän ensimmäisessä toteutusmuodossa voidaan ensimmäisessä vaiheessa käyttää suspensioita, jotka on saatu yksinkertaisesti sekoittamalla etukäteen valmistettuja piidioksideja suspensioksi; piidioksidit voivat siis olla yhtä hyvin saos-, geeli- kuin pyrogeenisiä piidioksideja.

Tavallisesti suspension valmistuksessa pH on 6 - 10 ja lämpötila noin 80 °C, piidioksidin kuivapitoisuus noin 10 paino-%.

Mainitut saos-, geeli- ja pyrogeeniset piidioksidit ovat sinänsä hyvin tunnettuja tuotteita ja ne on helppo valmistaa, kuten esityksen selventämiseksi seuraavaksi selostetaan.

Pyrogeeniset piidioksidit voidaan valmistaa esimerkiksi hydrolyysin avulla piitetrakloridista hyvin kuumalla (1000 °C) lie-

killä tai niin kutsutun sähkökaarimenetelmän avulla. (Kaupan olevista tuotteista mainittakoon yhtiöiden Degussa ja Cabot rekisteröidyt tavaramerkit Aerosil ja Cabosil).

Kosteina valmistettavat piidioksidit (piidioksidigeelit ja saostetut piidioksidit) puolestaan saadaan tunnettuun tapaan tavallisesti saattamalla reaktioon alkalinen silikaatti jonkin hapottavan aineen, kuten kloorivetyhapon, rikkihapon tai karbonihapon kanssa, jolloin muodostuu piidioksidisaos tai piidioksidigeeli.

Reaktio voidaan toteuttaa millä menetelmällä tahansa (hapon lisääminen silikaattipohjaosaan, samanaikainen täydellinen tai osittainen hapon ja silikaatin lisääminen vesi- tai silikaattiliuospohjaosaan, kypsyttäminen jne), valinta tehdään ensisijaisesti sen mukaan, minkälaiset fysikaaliset ominaisuudet valmistettavalle piidioksidille halutaan antaa.

Saos- ja geelipiidioksidit erotetaan yleensä tavallisten ja tunnettujen kriteerien mukaan. Saospiidioksideissa huokoset ovat jakautuneet hyvin hajanaisesti jatkumattoman rakenteen vuoksi, kun taas geelien kolmiulotteinen rakenne on jatkuva. Saospiidioksidit saostuvat tavallisesti pH-arvon ollessa noin 7 tai emäksinen, geelit puolestaan pH-arvon ollessa hapan tai hyvin hapan.

Saostusvaiheen jälkeen seuraa piidioksiden erottaminen reaktioseoksesta millä tahansa tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi suodattamalla tyhjiössä tai puristussuodatusta käyttäen.

Saadaan piidioksidikakku, joka tarvittaessa pestään.

Kakku, tai jos se hajotetaan, hienonnussuspensio, kuivataan millä tahansa tunnetulla menetelmällä, erityisesti hyvin hienoa sumutusta käyttäen. Kuivattu tuote hienonnetaan tarvittaessa haluttuun raekokoon.

Eräs menetelmä, jonka avulla saadaan valmistettua saospiidioksideja, jotka muodoltaan erityisen hyvin soveltuvat täyteaineiksi papereihin, on tuotu esiin ranskalaisessa patenttihakemuksessa 89-08874 (vastaa EP-patenttihakemusta 90401818-1), joka on kokonaisuudessaan liitetty tähän patenttihakemukseen.

Tämän patenttihakemuksen mukaan huokoisuudeltaan säädeltävissä oleva ja siis paperinvalmistukseen erityisen sopiva piidioksidi valmistetaan seuraavaan tapaan:

- lisätään samanaikaisesti, seoksen pH-arvon pitämiseksi tasaisesti alueella 7 - 10, toisaalta alkalista silikaattia ja toisaalta happoa kolloidiseen piidioksididispersioon ja tämä tarvittaessa elektrolyytin läsnäollessa,
- tämä kolloidinen dispersio on valmistettu esimerkiksi kuumentamalla 60-95 °C:een alkalinen silikaatin vesiliuos ja lisäämällä tähän liuokseen sitten happoa, kunnes on päästy pH-arvoon 8 - 10, edullisesti noin arvoon 9,5,
- samanaikaisen lisäämisen lopuksi saadaan piidioksidisuspensio,
- tämän suspension pH lasketaan happolisäyksellä noin alueelle 3 - 7, erityisesti 5 - 5,5.
- piidioksidi erotetaan reaktioseoksesta, erityisesti suodattamalla,
- suodatuskakku pestään erittäin hyvin, erityisesti deionisoitua vettä käyttäen,
- kakku hajotetaan ja kuivataan sitten esimerkiksi hyvin hienoksi sumuttamalla ja
- lopuksi tarvittaessa hienonnetaan kuvattu piidioksidi.

Piidioksidisuspensiot, joille keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän ensimmäinen vaihe suoritetaan, on voitu saada muullakin tavoin kuin etukäteen syntetoituja piidioksidijauheita suspendoimalla kun käytetään edellä kuvattua ensimmäistä muunnelmaa.

Toisessa mahdollisessa keksinnön mukaisten piidioksidien valmistusmenetelmän toteutusmuodossa piidioksidisuspensiot, joille suoritetaan ensimmäinen pintaan vaikuttava käsittely, ovat samanlaisia kuin piidioksidisuspensiot, jotka saadaan kuvatun kaltaista perinteistä kosteassa tapahtuvaa piidioksidin valmistusmenetelmää käyttämällä; tällainen suspensio voi siis olla joko saostuksen jälkeen ennen suodatusta saatava suspensio tai piidioksidigeeli tai sitten piidioksidisuspensio, joka on saatu suodatuskakun hajottamisen jälkeen.

Tässä toisessa toteutusmuodossa keksinnön mukainen piidioksidien valmistusmenetelmä on itse asiassa samanlainen kuin perinteinen kosteassa tapahtuva piidioksidin syntetisointimenetelmä, johon on vain yksinkertaisesti lisätty vähintään yhteen sen valmistusvaiheista (saostumisen jälkeen ja/tai suodatuskakun hajottamisvaiheessa) ylimääräinen käsittely, jota hieman jäljempänä kuvataan yksityiskohtaisemmin.

Näin toteutettavat keksinnön mukaista käsittelyä edeltävät tai sen jälkeen suoritetut vaiheet ovat siis täsmälleen niitä perinteisiä ja tunnettuja vaiheita, joita käytetään missä tahansa kosteassa suoritetussa piidioksidien valmistusmenetelmässä.

Tässä yhteydessä voidaan vielä kerran huomauttaa, että tällaista menetelmää käyttäen valmistetut keksinnön mukaiset piidioksidit eivät eroa samaa menetelmää käyttäen, vain ilman tätä ylimääräistä käsittelyä suoritetuista piidioksideista kuin kemiallisilta pinnan ominaisuuksiltaan, eivät fysikaalisilta ominaisuuksiltaan.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia piidioksideja, joilla on halutut strukturaaliset tai morfologiset ominaisuudet, riittää siis, että käytetään perinteistä ja tunnettua saospiidioksidin valmistusmenetelmää, jonka tiedetään johtavan piidioksideihin, joilla on halutunlaiset fysikaaliset ominaisuudet, mutta lisätään siihen vielä keksinnön mukainen käsittelyvaihe. Huomatta-

koon vielä, että tämä toisaalta vielä käsittelemättömän piidioksidin fysikaalisten ominaisuuksien ja toisaalta käsitellyn piidioksidin vastaavuussääntö koskee myös keksinnön mukaisen piidioksidien valmistusmenetelmän ensimmäistä toteutusmuotoa.

Keksinnön mukaisesti käsiteltävien piidioksidien, jotka on saatu jomman kumman esiin tuodun toteuteutusmuodon mukaan, piidioksidipitoisuus voi vaihdella alueella 5-50 paino-%, edullisesti alueella 10-30 paino-%.

Keksinnössä suspensioiden pH-arvon tulee olla 8 tai sitä pienempi. Tarvittaessa lähtösuspension pH siis säädetään tähän arvoon happoa lisäämällä.

Saostuneita piidioksidisuspensioita käsitellään siis keksinnössä vähintään yhdellä vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla.

Sopivista kaksiarvoisista metallialkuaineista voidaan erityisesti tuoda esiin maa-alkaliset alkuaineet, esimerkiksi magnesium, kalsium, strontium ja barium, harvinaiset maametallit kuten lantaani, cerium ja yttrium, joka tässä luetaan harvinaisiin maametalleihin, ja vielä titaani, zirkonium, rauta, nikkeli, sinkki ja aluminium. Tämä luettelo ei luonnollisestikaan ole mitenkään rajoittava.

Keksinnön mukaisen käsittelyn erään erityisen suositeltavan toteutusmuodon mukaan metallisena alkuaineena käytetään aluminiumia.

Keksinnön mukaan nämä alkuaineet ovat jossain niiden suolamuodossa, orgaanisen tai epäorgaanisen.

Orgaanisista suoloista voidaan erityisesti mainita karboksyyli- tai polykarboksyylihappojen, esimerkiksi etikka-, sitruuna-, viini- tai oksaalihappojen suolat.

Epäorgaanisista suoloista voidaan erityisesti mainita halogenidit ja oksihalogenidit, esimerkiksi kloridit ja oksikloridit, nitraatit, fosfaatit, sulfaatit ja oksisulfaatit.

Huomattakoon myös tässä, ettei suolojen lista ole kuin esimerkkinä annettu.

Käytännössä metallien suolat lisätään piidioksidisuspensioihin liuosten, tavallisesti vesiliuosten muodossa. Olisi tietysti mahdollista lisätä ne kiinteässä muodossa, jolloin ne liukenisivat oltuaan kosketuksissa piidioksididispersion kanssa. Edullisimmin metallien suolojen liuokset lisätään piidioksidisuspensioihin asteittain, yhden tai useamman vaiheen aikana, jotta saavutettaisiin hyvä homogeenisuus.

Piidioksidisuspensioon lisättävän metallisen alkuaineen määrä voi vaihdella suuresti.

Käytännössä metallialkuaineen määrä voi olla sellainen, että lopullisessa käsitellyssä piidioksidissa tämän aineen pitoisuus on noin 0,01 - 30 paino-%, erityisesti 0,5 - 5 paino-%, piidioksidin ominaispinnan mukaan.

Piidioksidisuspensiot ja metallien suolat voidaan sekoittaa toisiinsa lämpötilan ollessa huoneen lämmöstä 100 Celsiusasteeseen, edullisesti yli 60 °C. Sopivimpia lämpötiloja ovat 60 - 80 °C.

Kun metallin suolaa lisätään, seoksen pH pienenee vähitellen.

Kun metallin suolan lisääminen on lopetettu, seoksen pH nostetaan, toisessa vaiheessa siis, arvoon 3,5 tai sitä suuremmaksi.

pH-lisäys toteutetaan lisäämällä reaktioseokseen emäksistä ainetta, esimerkiksi natriumhydroksidi- tai ammoniakkiliuosta.

Tässä toisessa vaiheessa seoksen lämpötila saisi olla sama kuin käsittelyn ensimmäisen vaiheen aikana.

Saattaa olla edullista kypsyttää reaktioseosta ennen tätä toista vaihetta. Kypsytyslämpötila on yleensä sama kuin lämpötila, jossa käsittelyn toinen vaihe (pH-arvon kohottaminen) suoritetaan. Kypsytyksen kesto voi vaihdella muutamasta minuutista muutamaan tuntiin, edullinen aika on 10 minuutista 1 tuntiin.

On mahdollista, joko toisen käsittelyvaiheen tai mainitun kypsyttämisen aikana säätää viimeisen kerran pH, tarkoituksena säätää lopullisen piidioksidin pH-arvo sen lopullisen käyttötarkoituksen mukaisesti.

Keksinnön mukaisessa käsittelyssä käsitelty piidioksidi erotetaan reaktioseoksesta mitä tahansa menetelmää käyttäen, esimerkiksi suodattamalla tyhjiössä tai puristussuodatusta käyttäen.

Saadaan käsitelty piidioksidikakku, joka tarvittaessa voidaan pestä, esimerkiksi deionisoidulla vedellä.

Käsitelty piidioksidikakku, tai jos se hajotetaan, käsitelty hienonnussuspensio, kuivataan millä tahansa tunnetulla menetelmällä, erityisesti hyvin hienoa sumutusta käyttäen. Kuivattu tuote hienonnetaan tarvittaessa haluttuun raekokoon.

Kuten jo on mainittu, nämä keksinnön mukaisten piidioksidien valmistusmenetelmän viimeiset valmistusvaiheet ovat itse asiassa tähänkin asti käytössä olleita vaiheita, joita käytetään missä tahansa kosteassa suoritetussa piidioksidien syntetointimenetelmässä.

Keksinnön mukaista syntetointimenetelmää käytettäessä saadaan (kuitenkin) piidiokseja, joiden pinnan kemia on perusteellisesti erilainen kuin tähän asti valmistetuilla piidioksideilla. Piidioksidin pinnan seostaminen metallisella alkuaineella muut-

taa siis pinnan paikkojen, niin kationisten kuin anionisten, lukumäärää ja luonnetta, mikä näkyy piidioksidien ominaisuuksien parantumisena ja tulee selvästi esiin jäljempänä annetuista esimerkeistä.

Parametrit, joiden avulla voidaan säädellä eli lisätä tai vähentää keksinnön mukaisten piidioksidien pinnan kationisten ja anionisten paikkojen lukumäärää ja suhdetta, ovat lähinnä seuraavat: lisättyjen metallialkuaineiden määrä; käsiteltävän piidioksidisuspension lähtö-pH, eli pH ennen mahdollista käsittelyä, jonka avulla se on saatettu arvoon 8 tai sitä pienemmäksi käsittelyä varten; käsittelyvalmiin suspension pH sekä pH-arvo, johon tullaan kun käsitellyn suspension pH nostetaan (menetelmän vaiheessa b).

Lopuksi voidaan tuoda esiin, että piidioksidisuspensiot (tai lietteet), jotka on saatu käyttämällä joko suoraan keksinnön mukaisia piidioksideja suspendoimalla tai käyttämällä keksinnön mukaisia esitettyjä vaiheita a) ja b), ovat itsessään erityisen kiintoisia koostumuksia.

Nämä käsitellyt piidioksidisuspensiot ovat huomattavan stabiileja ajan suhteen eivätkä ne geeliydy.

Tämä helpottaa suuresti sellaisten piidioksidien kuljetusta ja varastointia, jotka aiotaan käyttää suoraan paperin päällysteseoksiin.

Aiemmin alalla, jota kuvaa esimerkiksi FR-patenttihakemus 2627176, piidioksidien sedimentoitumis- ja geeliytymistaipumusta on täytynyt estää käyttämällä erilaisia lisäaineita. Tämän keksinnön mukaisesti käsiteltyjä piidioksideja käytettäessä päästään vaikeuksista, jotka tällaiseen lisäaineiden käyttöön liittyvät.

Keksinnön mukaisten suspensioiden stabiiliutta voidaan vielä lisätä suorittamalla hienonnus kosteassa, esimerkiksi kuulamyllyä käyttäen, jolloin piidioksidihiukkaset saadaan sopivan kokoisiksi.

Nyt annettavat esimerkit kuvaavat keksintöä. Ensin esitellään kokeet, joiden avulla kvantifioidaan toisaalta piidioksidien adsorptiokykyä ja toisaalta niiden kemiallista retentiota.

Musteadsorptiokoe

Laimennetaan satakertaisesti jokaista päväriä, punaista, keltaista ja sinistä (Hewlett Packard -musteet) pehmeään veteen. Muodostetaan kolme lähtöliuosta, P, K ja S (tai ransk. M, J ja B).

Lisätään 1 g piidioksidia 10 ml:aan kaikkia kolmea liuosta ja sekoitetaan, 5 minuuttia, 25 °C.

Seuraavaksi suspensiot sentrifugoidaan nopeudella 7500 kierrosta/minuutti 30 minuutin ajan, ja supernatantit suodatetaan, 0,22 mikronin huokoset.

Adsorption jälkeen liuoksena pysyneet värikonsentraatit analysoidaan spektrofotometrin avulla, kolme aallonpituutta: 548, 360 ja 630. Adsorboituneen väriaineen määrä arvioidaan suhteena:

ads-% = supernatantin piikin pinta-ala/lähtöliuoksen piikin pinta-ala x 100

Piioksidien kemiallinen retentio selluloosassa

Kokeessa mitataan kemiallisesti adsorboituneen piidioksidin määrää selluloosassa käyttämällä tapaa, jota kuvaa tarkemmin Unbehend J.E., TAPPI 1977, 60 (7)110-112, muunneltuna piidioksidien retention mittaamiseen sopivaksi. Piidioksidit täytyy

hienontaa niin, että keskimääräiseksi läpimitaksi tulee 5,0 mikronia tai sitä pienempi arvo (mittauksessa Cilas-tyyppinen laite). Mittauksissa käytetään selluloosaa, jonka koostumuksesta 40 % on lehtipuuta, 60 % havupuuta, kationinkulutus 74 mikroekvivalenttia/g selluloosaa.

Suspensio X valmistetaan dispergoimalla 300 g:aan puhdistettua vettä 10 g (tarkasti punnittu) kuivattua selluloosaa, jonka koostumus on 40 % lehtipuuta/60 % havupuuta. Suspensio homogenoidaan sekoittamalla, 1600 kierrosta minuutissa, käyttämällä "deflokkuloivaa" turbiinia, 45 minuuttia, 25 °C. Valmistetaan liuos Y liuottamalla 189 g:aan puhdistettua vettä 1 g (tarkasti punnittu) piidioksidia, joka on hienonnettu (ζ keskimäärin < 5 μm) ja kuivattu, 12 tuntia 120 °C:ssa.

Liuos Y pannaan sitten suspensioon X, sekoitetaan edelleen, jotta seoksesta tulee täysin homogeeninen. pH säädetään arvoon 6,0 käyttämällä sooda- tai rikkihappoliuosta 0,10 moolia/l.

Liuotetaan 30 minuuttia, 25 °C, ja kaadetaan sitten Jar Mark 4 -tyyppiseen laitteeseen. Suspensio suodatetaan sitten, sekoitus ja tyhjiö, ja saadaan 100 ml suodosta E.

Samaan tapaan valmistetaan vertailuliuos dispergoimalla 10,0 g selluloosaa 490 g:aan vettä. Tämä suspensio homogenoidaan sekoittaen, 1600 kierrosta minuutissa, "deflokkuloiva" turbiini, 45 minuuttia, 25 °C. pH säädetään arvoon 6,0 käyttämällä sooda- tai rikkihappoliuosta 0,10 mol/l, liuotetaan 30 minuuttia, 25 °C, ja kaadetaan sitten Jar Mark 4 -tyyppiseen laitteeseen. Suspensio suodatetaan sitten, sekoitus ja tyhjiö, ja saadaan 100 ml suodosta R.

Saadut 100 ml suodosta R pannaan upokkaaseen, jonka massa on m_o, ja joka on etukäteen kalsinoitu 900 °C:ssa 5 tunnin ajan ja jäähdytetty kuivausuunissa. Yhteismassaa voidaan merkitä m_1. Se viedään ilmastoituun uuniin kaiken veden poistamiseksi, 12

tuntia, 120 °C. Olkoon kuivatuksen jälkeen saatava yhteismassa m_2. Se kalsinoidaan, 5 tuntia, 900 °C, ja punnitaan kuivatusuunissa tapahtuvan jäähdyttämisen jälkeen: m_3 on upokkaan + piidioksidin paino.

Samat vaiheet suoritetaan suodokselle E. Noin 100 ml suodosta E pannan upokkaaseen, jonka massa on M_0 ja joka on etukäteen kalsinoitu 900 °C:ssa 5 tunnin ajan ja jäähdytetty kuivatusuunissa. Yhteismassa voidaan merkitä M_1. Se viedään ilmastoituun uuniin kaiken veden poistamiseksi, 12 tuntia, 120 °C. Olkoon kuivatuksen jälkeen saatava yhteismassa M_2. Kalsinoidaan, 5 tuntia, 900 °C, ja punnitaan kuivatusuunissa tapahtuvan jäähdyttämisen jälkeen: M_3 on upokkaan + piidioksidin paino.

Suodoksen sisältämien ja selluloosasta tätä menetelmää käyttäen erotettujen epäorgaanisten aineiden painoprosentti voidaan määrittää seuraavasti:

$$P_R = (m_3 - m_0) \times 100/m_1$$

Retention määrä, selluloosakuituihin adsorboituneen piidioksidin ja lähtöpiidioksidin suhde, saadaan kaavasta:

$$T_R = \frac{100\,[0{,}20 - P_R - \frac{100\,(M_3 - M_0)}{M_1}]}{0{,}20}$$

Esimerkki 1 (vertaileva)

Reaktoriin, jossa on lämpötilan ja pH-arvon säätelymahdollisuus sekä sekoitin (tyyppi Mixel), pannaan 3,33 l natriumsilikaattia, piidioksidipitoisuus 130 g/l ja moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5 ja 16,66 l pehmeää vettä, johtavuus 1 µS/cm. Sekoittimen käyn-

nistämisen jälkeen (350 kierrosta minuutissa) muodostuva pohjaosa kuumennetaan 85 °C:een.

Kun tähän lämpötilaan on päästy, aletaan lisätä rikkihappoa, 2,20 l, pitoisuus 80 g/l, vakiovirtausnopeudella 0,420 l/min, niin että pH-arvoksi tulee 9,2.

Seuraavaksi lisätään samaan aikaan 33,37 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, virtausnopeus 0,660 l/min, ja 22,70 l rikkihappoa, 80 g/l. Rikkihapon virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,0.

Kun lisäystä on jatkettu 50 minuuttia, lopetetaan natriumsilikaatin lisääminen ja jatketaan vielä rikkihapon lisäämistä virtausnopeudella 0,420 l/min kunnes reaktioseoksen pH tasoittuu arvoon 5,0. Seuraavaksi suoritetaan 15 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa. Kypsytyksen aikana pH pidetään arvossa 5,0 happolisäysten avulla. Kypsytyksen lopulla pH-arvo muutetaan 4,5:ksi lisäämällä rikkihappoa virtausnopeudella 0,494 l/min ja suoritetaan vielä 10 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadaan suodos, jonka johtavuus on 1000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 20 % piidioksidia.

Piidioksidi kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Esimerkki 2

9 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

10 kg esimerkin 1 mukaisesti saatua 20-prosenttista piidioksidilietettä dispergoidaan veteen 10-prosenttiseksi piidioksidisuspensioksi. Tämä suspensio kuumennetaan 65 °C:een. Kun lämpötila on saavutettu, lietteen pH säädetään arvoon 7,0 lisäämällä natriumhydroksidivesiliuosta 180 g/l. Seuraavaksi lisätään 5,5 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeudella 0,550 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 7,5. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,0 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 10 minuuttia tässä pH-arvossa.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadaan suodos, jonka johtavuus on 2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 25 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella ja saadaan jauhemaista piidioksidia. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	25
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	22
Virtauskynnys, Pa:	5
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 3

25 painoprosentilla zirkoniumia seostetun piidioksidin valmistaminen

10 kg esimerkin 1 mukaisesti saatua 20-prosenttista piidioksidilietettä dispergoidaan veteen ja saadaan 6-prosenttinen piidioksidisuspensio. Tämä suspensio kuumennetaan 65 °C:een. Kun lämpötila on saavutettu, lietteen pH säädetään arvoon 6,0 lisäämällä natriumhydroksidivesiliuosta, 180 g/l. Seuraavaksi lisätään 6,7 l zirkoniumoksikloridia ($ZrOCl_2$), 1,12 moolia/litra Zr, virtausnopeus 0,100 l/min. 10 minuutin kypsymisen jälkeen reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,0 lisäämällä NaOH, 180 g/l, virtausnopeus 0,300 l/min ja annetaan vielä kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä. Saatu kakku hajotetaan ja kuivataan hienolla sumutuksella, niin että saadaan jauhemaista piidioksidia. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Esimerkki 4

15 painoprosentilla titaania seostetun piidioksidin valmistaminen

10 kg esimerkin 1 mukaisesti saatua 20-prosenttista piidioksidilietettä dispergoidaan veteen ja saadaan 10-prosenttinen piidioksidisuspensio. Tämä suspensio kuumennetaan 65 °C:een. Kun

lämpötila on saavutettu, lietteen pH säädetään arvoon 6,0 lisäämällä natriumhydroksidivesiliuosta, 180 g/l. Seuraavaksi lisätään 1,19 kg titaanioksisulfaattia ($TiOSO_4$) virtausnopeudella 0,100 l/min. 10 minuutin kypsymisen jälkeen reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,0 lisäämällä NaOH, 180 g/l, virtausnopeus 0,200 l/min ja annetaan vielä kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä. Saatu kakku hajotetaan ja kuivataan hienolla sumutuksella, niin että saadaan jauhemaista piidioksidia. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Esimerkki 5

12 painoprosentilla kalsiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

10 kg esimerkin 1 mukaisesti saatua 20-prosenttista piidioksidilietettä dispergoidaan veteen ja saadaan 10-prosenttinen piidioksidisuspensio. Tämä suspensio kuumennetaan 65 °C:een. Kun lämpötila on saavutettu, lietteen pH säädetään arvoon 6,0 lisäämällä natriumhydroksidivesiliuosta, 180 g/l. Seuraavaksi lisätään samalla sekoittaen 1,22 kg kalsiumnitraattia. 30 minuutin kypsymisen jälkeen reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,0 lisäämällä NaOH, 180 g/l, virtausnopeus 0,200 l/min ja annetaan vielä kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä. Saatu kakku hajotetaan ja kuivataan hienolla sumutuksella, niin että saadaan jauhemaista piidioksidia. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Esimerkki 6

9 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

Reaktoriin, jossa on lämpötilan ja pH-arvon säätelymahdollisuus sekä sekoitin (tyyppi Mixel), pannaan 3,33 l natriumsilikaattia, piidioksidipitoisuus 130 g/l ja moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5 ja 16,66 l pehmeää vettä, johtavuus 1 µS/cm. Sekoittimen käynnistämisen jälkeen (350 kierrosta minuutissa) näin muodostuva pohjaosa kuumennetaan 85 °C:een. Kun tähän lämpötilaan on päästy, aletaan lisätä rikkihappoa, pitoisuus 80 g/l, vakiovirtausnopeudella 0,420 l/min, niin että pH-arvoksi tulee 9,0.

Seuraavaksi lisätään samaan aikaan 33,37 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, ja virtausnopeus 0,660 l/min, ja 22,70 l rikkihappoa, 80 g/l. Rikkihapon virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,0. Kun lisäystä on jatkettu 50 minuuttia, lopetetaan natriumsilikaatin lisääminen ja jatketaan vielä rikkihapon lisäämistä virtausnopeudella 0,420 l/min kunnes reaktioseoksen pH tasoittuu arvoon 5,5. Tässä vaiheessa seoksen lämpötila säädetään arvoon 65 °C. Seuraavaksi suoritetaan 15 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa. Kypsytyksen aikana pH-arvo pidetään 5,5:ssä happolisäyksin. Kypsytyksen lopuksi piidioksidille suoritetaan pintakäsittely seuraavaan tapaan:

kun reaktioseoksen lämpötila on kohonnut 65 °C:een, lisätään 15 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeus 0,720 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 7,5. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,2 lisäämällä rikkihappoa 80 g/l ja annetaan vielä kypsyä 15 minuuttia.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadaan suodos, jonka johtavuus on 2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 25 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	25
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	20
Virtauskynnys, Pa:	0
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 7

19 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

Valmistetaan piidioksidiliete kuten esimerkissä 6.

Kun reaktioseoksen lämpötila on kohonnut 65 °C:een, lisätään 30 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeus 1,20 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 6,5. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,2 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 15 minuuttia.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadan suodos, jonka johtavuus on 2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 25 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	25
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	20
Virtauskynnys, Pa:	0
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 8

1 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

Valmistetaan piidioksidiliete kuten esimerkissä 6.

Kun reaktioseoksen lämpötila on nostettu 75 °C:een, lisätään 1,6 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeus 0,075 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,250 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 8,0. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 75 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,2 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 15 minuuttia.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadan suodos, jonka johtavuus on 2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 25 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia: 25

Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositeetti, mPa.s:	15
Virtauskynnys, Pa:	0
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 9

5 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

Reaktoriin, jossa on lämpötilan ja pH-arvon säätelymahdollisuus sekä sekoitin (tyyppi Mixel), pannaan 4,52 l natriumsilikaattia, piidioksidipitoisuus 130 g/l ja moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,42 ja 12,48 l pehmeää vettä, johtavuus 1 µS/cm. Sekoittimen käynnistämisen jälkeen (350 kierrosta minuutissa) näin muodostuva pohjaosa kuumennetaan 90 °C:een. Kun tähän lämpötilaan on päästy, aletaan lisätä rikkihappoa, pitoisuus 80 g/l, vakiovirtausnopeudella 0,420 l/min, niin että pH-arvoksi tulee 9,0.

Seuraavaksi lisätään samaan aikaan 33,37 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,42, ja virtausnopeus 0,660 l/min, ja 23,30 l rikkihappoa, 80 g/l. Rikkihapon virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,0. Kun lisäystä on jatkettu 50 minuuttia, lopetetaan natriumsilikaatin lisääminen ja jatketaan vielä rikkihapon lisäämistä virtausnopeudella 0,420 l/min kunnes reaktioseoksen pH tasoittuu arvoon 5,5. Tässä vaiheessa seoksen lämpötila säädetään arvoon 75 °C. Seuraavaksi suoritetaan 15 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa. Kypsytyksen aikana pH-arvo pidetään 5,5:ssä happolisäyksin. Kypsytyksen lopuksi piidioksidille suoritetaan pintakäsittely seuraavaan tapaan:

kun reaktioseoksen lämpötila on noussut 75 °C:een, lisätään 7,40 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeus 0,720 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l,

virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 8,05. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 75 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,2 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 15 minuuttia.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadaan suodos, jonka johtavuus on 2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 25 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	25
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	15
Virtauskynnys, Pa:	0
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 10

3,1 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

Reaktoriin, jossa on lämpötilan ja pH-arvon säätelymahdollisuus sekä sekoitin (tyyppi Mixel), pannaan 5,30 l natriumsilikaattia, piidioksidipitoisuus 130 g/l ja moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,32, ja 10,00 l pehmeää vettä, johtavuus 1 µS/cm. Sekoittimen käynnistämisen jälkeen (350 kierrosta minuutissa) näin muodostuva pohjaosa kuumennetaan 90 °C:een. Kun tähän lämpötilaan on päästy, aletaan lisätä rikkihappoa, pitoisuus 80 g/l, vakiovirtausnopeus 0,38 l/min, niin että pH-arvoksi tulee 9,2.

Seuraavaksi lisätään samaan aikaan 44,70 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,32, ja virtausnopeus 0,745 l/min, ja 32,10 l rikkihappoa, 80 g/l. Rikkihapon virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,0. Kun lisäystä on jatkettu 60 minuuttia, lopetetaan natriumsilikaatin lisääminen ja jatketaan vielä rikkihapon lisäämistä virtausnopeudella 0,350 l/min kunnes reaktioseoksen pH tasoittuu arvoon 5,0. Tässä vaiheessa seoksen lämpötila säädetään arvoon 75 °C. Seuraavaksi suoritetaan 30 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa. Kypsytyksen aikana pH-arvo pidetään 5,0:ssä happolisäyksin. Kypsytyksen lopuksi piidioksidille suoritetaan pintakäsittely seuraavaan tapaan:

kun reaktioseoksen lämpötila on kohonnut 75 °C:een, lisätään 6,20 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeus 0,720 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 8,0. Annetaan kypsyä 30 minuuttia 75 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,2 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 15 minuuttia.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadan suodos, jonka johtavuus on

2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 35 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	35
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	20
Virtauskynnys, Pa:	0
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 11

9 painoprosentilla aluminiumia seostetun piidioksidin valmistaminen

2 kg piidioksidia (Tixosil, valmistaja Rhone-Poulenc) dispergoidaan 18 kg:oon vettä sekoittamalla mekaanisesti (turbiini 1500 kierrosta minuutissa) ja saadaan 10-prosenttinen piidioksidisuspensio. Muodostunut suspensio hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h.

Hienonnuksen jälkeen saatava suspensio kuumennetetaan 65 °C:een. Kun tämä lämpötila on saavutettu, lietteen pH-arvo säädetään 5,0:ksi lisäämällä rikkihapon vesiliuosta, 80 g/l. Seuraavaksi lisätään 5,5 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 450 g/l, virtausnopeus 0,550 l/min. Näin muodostuneen seoksen pH säädetään arvoon 7,5 lisäämällä NaOH, 180 g/l, virtausnopeus 0,560 l/min. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa. Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,0 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 10 minuuttia. Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadan suodos, jonka johtavuus on 2000 µS/cm. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 20 % piidioksidia.

Osa näin saadusta piidioksidilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella., niin että saadaan jauhemainen piidioksidi. Lopuksi saatu piidioksidi hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 10 l/h. Saatavan piidioksidilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	20
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	22
Virtauskynnys, Pa:	5
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 12

Vertailun vuoksi on jäljempänä esiin tulevaan taulukkon II on koottu nykyisin käytettävien tavallisten piidioksidien ominaisuuksia.

TAULUKKO I

PIIDIOKSIDIEN OMINAISUUDET

PII-DIOKSIDIT	SEOST. AINE	BET-PINTA m^2/g	ÖLJYN-IMUKYKY ml/100g	HUOKOS TILAV. cm^3/g	N_C $\mu M/m^2$	N_A $\mu M/m^2$	PZC	T_R-%	A_E-%
Esim. 1	-	170	390	3,30	0,05	16	2,50	10	5
Esim. 2 a)	Al	160	370	4,20	1,50	10	4,00	52	75
Esim. 3 a)	Zr	160	370	4,20	1,70	11	4,20	60	85
Esim. 4 a)	Ti	160	320	3,5	1,60	11	4,40	55	85
Esim. 5 a)	Ca	160	320	3,7	1,10	12	3,70	45	60
Esim. 6 b)	Al	160	370	4,60	1,65	10	4,50	70	90
Esim. 7 b)	Al	150	350	4,20	3,30	6	4,50	85	95
Esim. 8 b)	Al	175	360	4,80	0,50	12	3,20	40	55
Esim. 9 b)	Al	120	230	3,9	1,70	10	4,00	70	80
Esim.10 b)	Al	60	130	1,90	1,80	10	4,00	70	80
Esim.11 c)	Al	170	370	4,00	1,35	8	3,80	65	70

Käsiteltävä suspensio valmistettu käyttäen:

a) suodoskakkua
b) saostuslietettä
c) jauhetta

101893

TAULUKKO II

KAUPAN OLEVIA PIIDIOKSIDEJA

PIIDIOKSIDIT	BET-PINTA m^2/g	N_C $\mu M/m^2$	N_A $\mu M/m^2$	PZC	T_R-%	A_E-%
TIXOSIL 331 1)	175	0,00	16	2,60	5	0
ZEOSIL 77 2)	180	0,00	15	2,50	5	0
ZEOSIL 113 3)	100	0,00	16	2,50	5	0
SIPERNAT 22 4)	200	0,03	10	2,50	5	0

1) ja 2) : piidioksidin valmistaja RHONE-POULENC

3) : piidoksidin valmistaja Société HUBER Corp.

4) : piidioksidin valmistaja Société DEGUSSA

101893

Patenttivaatimukset

1. Saostettu piidioksidi, **tunnettu** siitä, että se on pinnan kemialtaan sellainen, että sen kationisten paikkojen lukumäärä, ilmaistuna mikromooleina/piidioksidineliömetri, on yli 0,05.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen kationisten paikkojen lukumäärä on vähintään 0,1 mikromoolia/m^2.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen kationisten paikkojen lukumäärä on vähintään 0,2 - 60 mikromoolia/m^2.

4. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että sen nollavarauspiste (PZC) on 2 - 9.

5. Patenttivaatimuksen 5 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen nollavarauspiste (PZC) on 3 - 7.

6. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että sen anionisten paikkojen lukumäärä, ilmaistuna mikromooleina/piidioksidineliömetri, on 5 - 120.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen anionisten paikkojen lukumäärä on 10-60 mikromoolia/m^2.

8. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että siinä suhde [kationisten paikkojen määrä]/[kationisten paikkojen + anionisten paikkojen määrä] sijoittuu alueelle 0,1 - 0,6, erityisesti alueelle 0,1 - 0,4.

9. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että sen ominaispinta (BET) on 10 - 300 m^2/g.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen ominaispinta (BET) on 60 - 200 m^2/g.

11. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että sen öljynimukyky (DBP) on 80 - 500 $cm^3/100$ g.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen öljynimukyky (DBP) on 100 - 400 $cm^3/100$ g.

13. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että sen huokostilavuus on 1 - 10 cm^3/g.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen huokostilavuus on 2 - 5 cm^3/g.

15. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukainen piidioksidi **tunnettu** siitä, että se sisältää vähintään yhtä vähintään kaksiarvoista metallista alkuainetta, joka on kemiallisesti sitoutunut sen pintaan.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että metallisen alkuaineen pitoisuus on 0,01 - 30 painoprosenttia.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että metallisen alkuaineen pitoisuus on 0,5 - 5 painoprosenttia.

18. Jonkin patenttivaatimusten 15-17 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että metallinen alkuaine valitaan ryhmästä maa-alkalimetallit, harvinaiset maametallit, yttrium, titaani, zirkonium, rauta, nikkeli, sinkki ja aluminium.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että metallinen alkuaine on aluminium.

20. Minkä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukaisen piidioksidin valmistusmenetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä a) käsitellään piidioksidisuspensiota, jonka pH-arvo on korkeintaan 8, vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla, b) mainitun suolan lisäämisen jälkeen reaktioseoksen pH nostetaan arvoon 3,5 tai sitä korkeammaksi, c) erotetaan piidioksidi tästä reaktioseoksesta ja d) kuivataan saatu piidioksidi lopuksi.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että piidioksidisuspensio on saatu suspendoimalla etukäteen valmistettu piidioksidijauhe.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että piidioksidisuspensio saadaan hienontamalla piidioksidin saostusreaktiosta saatava suodoskakku.

23. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että piidioksidisuspensio on suspensio, joka on saatu suoraan piidioksidin saostusreaktiosta.

24. Jonkin patenttivaatimusten 20-23 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen suola valitaan ryhmästä karboksyyli- ja polykarboksyylihapot, ja epäorgaaninen suola ryhmästä halogenidit ja oksihalogenidit, nitraatit, fosfaatit, sulfaatit ja oksisulfaatit.

25. Jonkin patenttivaatimusten 20-24 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vähintään kaksiarvoinen metallinen alkuaine valitaan ryhmästä maa-alkalimetallit, harvinaiset maametallit, yttrium, titaani, zirkonium, rauta, nikkeli, sinkki ja alumi-nium.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että metallinen alkuaine on aluminium.

27. Jonkin patenttivaamusten 20-25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käsittelylämpötila on huoneen lämmöstä 100 celsiusasteeseen, edullisesti 60 - 80 °C.

28. Jonkin patenttivaatimusten 20-27 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen b) jälkeen reaktioseos kypsytetään.

29. Jonkin patenttivaatimusten 20-27 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen b) jälkeen, jota voi seurata kypsytys, reaktioseoksen pH-arvo säädetään lopulliseen piidioksidin pH-arvoon.

30. Patenttivaatimuksissa 20-29 määritellyn menetelmän avulla saatava piidioksidi.

31. Piidioksidisuspensio, **tunnettu** siitä, että se sisältää patenttivaatimuksissa 1-19 tai 30 määritellyn kaltaista piidioksidia.

32. Piidioksidisuspensio, joka on tuloksena jonkin patenttivaatimuksen 20-29 mukaisen menetelmän vaiheista a) ja b), ennen vaihetta c).

33. Piidioksidisuspensio, joka on tuloksena jonkin patenttivaatimuksen 20-29 mukaisen menetelmän vaiheista a-c), ennen vaihetta d).

34. Patenttivaatimuksissa 1-19 tai 30 määritellyn kaltaisen piidioksidin käyttö paperin täyteaineena.

35. Patenttivaatimuksissa 31-33 määritellyn kaltaisen piidioksidin käyttö paperin päällysteseoksena.

Patentkrav

1. Utfälld kiseldioxid, **kännetecknad** av att den har en sådan ytkemi att antalet katjoniska platser, uttryckt som mikromol/-kvadratmeter kiseldioxid, överstiger 0,05.

2. Kiseldioxid enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att antalet katjoniska platser är minst 0,1 mikromol/kvadratmeter.

3. Kiseldioxid enligt patentkrav 2, **kännetecknad** av att antalet katjoniska platser är minst 0,2-60 mikromol/kvadratmeter.

4. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att dess nolladdningspunkt (PZC) är 2-9.

5. Kiseldioxid enligt patentkrav 5, **kännetecknad** av att dess nolladdningspunkt (PZC) är 3-7.

6. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att antalet anjoniska platser, uttryckt som mikromol/kvadratmeter kiseldioxid, är 5-120.

7. Kiseldioxid enligt patentkrav 6, **kännetecknad** av att antalet anjoniska platser är 10-60 mikromol/kvadratmeter.

8. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att förhållandet [antalet katjoniska platser]/[antalet katjoniska platser + antalet anjoniska platser] är mellan 0,1-0,6, särskilt mellan 0,1-0,4.

9. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att dess specifika yta (BET) är 10-300 m^2/g.

10. Kiseldioxid enligt patentkrav 9, **kännetecknad** av att dess specifika yta (BET) är 60-200 m^2/g.

11. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att dess oljeabsorptionsförmåga (DBP) är 80-500 $cm^3/100$ g.

12. Kiseldioxid enligt patentkrav 11, **kännetecknad** av att dess oljeabsorptionsförmåga (DBP) är 100-400 $cm^3/100$ g.

13. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att dess porvolym är 1-10 cm^3/g.

14. Kiseldioxid enligt patentkrav 13, **kännetecknad** av att dess porvolym är 2-5 cm^3/g.

15. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att den innehåller minst ett minst tvåvärdigt metallelement, som är kemiskt bundet till dess yta.

16. Kiseldioxid enligt patentkrav 15, **kännetecknad** av att halten av metallelement är 0,01-30 vikt-%.

17. Kiseldioxid enligt patentkrav 16, **kännetecknad** av att halten av metallelement är 0,5-5 vikt-%.

18. Kiseldioxid enligt något av patentkraven 15-17, **kännetecknad** av att metallelementet väljs i gruppen bestående av jordalkalimetaller, rara jordmetaller, yttrium, titan, zirkonium, järn, nickel, zink och aluminium.

19. Kiseldioxid enligt patentkrav 18, **kännetecknad** av att metallelementet är aluminium.

20. Förfarande för framställning av kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att det innefattar a) behandling av en kiseldioxidsuspension med ett pH-värde på högst 8 med ett organiskt eller oorganiskt salt av ett minst tvåvärdigt metallelement, b) efter tillsats av nämnda salt, förhöjning av reaktionsblandningens pH till 3,5 eller ett högre

värde, c) separering av kiseldioxiden från denna reaktionsblandning och d) till slut torkning av den erhållna kiseldioxiden.

21. Förfarande enligt patentkrav 20, **kännetecknat** av att kiseldioxidsuspensionen erhållits genom att suspendera ett på förhand framställt kiseldioxidpulver.

22. Förfarande enligt patentkrav 20, **kännetecknad** av att kiseldioxidsuspensionen erhålls genom att krossa en filterkaka som erhålls vid kiseldioxidens utfällningsreaktion.

23. Förfarande enligt patentkrav 20, **kännetecknat** av att kiseldioxidsuspensionen är en suspension som erhållits direkt ur kiseldioxidens utfällningsreaktion.

24. Förfarande enligt något av föregående patentkrav 20-23, **kännetecknat** av att det organiska saltet väljs i gruppen bestående av karboxyl- och polykarboxylsyror, och det oorganiska saltet i gruppen bestående av halogenider och oxihalogenider, nitrater, fosfater, sulfater och oxisulfater.

25. Förfarande enligt något av föregående patentkrav 20-24, **kännetecknat** av att det minst tvåvärdiga metallelementet väljs i gruppen bestående av jordalkalimetaller, rara jordmetaller, yttrium, titan, zirkonium, järn, nickel, zink och aluminium.

26. Förfarande enligt patentkrav 25, **kännetecknat** av att metallelementet är aluminium.

27. Förfarande enligt något av föregående patentkrav 20-25, **kännetecknat** av att behandlingen utförs vid en temperatur mellan rumstemperatur och 100 °C, företrädesvis 60-80 °C.

28. Förfarande enligt något av föregående patentkrav 20-27, **kännetecknat** av att efter steg b) får reaktionsblandningen mogna.

29. Förfarande enligt något av föregående patentkrav 20-27, **kännetecknat** av att efter steg b), som kan följas av mognad, regleras reaktionsblandningens pH-värde till det slutliga pH-värdet för kiseldioxid.

30. Kiseldioxid som erhålls med förfarandet enligt patentkraven 20-29.

31. Kiseldioxidsuspension, **kännetecknad** av att den innehåller kiseldioxid såsom definierats i patentkraven 1-19 eller 30.

32. Kiseldioxidsuspension som erhålls i stegen a) och b) i förfarandet enligt något av patentkraven 20-29, före steg c).

33. Kiseldioxidsuspension som erhålls i stegen a-c) i förfarandet enligt något av patentkraven 20-29, före steg d).

34. Användning av kiseldioxid såsom definierats i patentkraven 1-19 eller 30 som fyllnadsmedel i papper.

35. Användning av kiseldioxid såsom definierats i patentkraven 31-33 som pappersstrykningsblandning.