

19



Octrooiraad
Nederland

11 194672

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9300139

22 Ingediend: 25.01.1993

51 Int.Cl.⁷
C01B33/154, C01B33/187,
C01B33/193, C01B33/22, C01B33/24

30 Voorrang:
24.01.1992 JP 0032915/92
03.12.1992 JP 0350493/92

43 Ter inzage gelegd:
16.08.1993 I.E. 1993/16

44 Openbaargemaakt:
01.07.2002 I.E. 2002/07

47 Dagtekening:
04.11.2002

45 Uitgegeven:
06.01.2003 I.E. 2003/01

73 Octrooihouder(s):
Mizusawa Industrial Chemicals Ltd. te Tokio,
Japan (JP).

72 Uitvinder(s):
Kiyoshi Abe te Shibata (JP)
Kazuhiko Suzuki te Shibata (JP)
Hiroshi Ogawa te Kita-Kanbara (JP)
Masaichi Kikuchi te Kita-Kanbara (JP)

74 Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

54 Werkwijze voor de bereiding van bolvormige granules van poreus silica of silicaat.

Werkwijze voor de bereiding van bolvormige granules van poreus silica of silicaat

- De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van silica materiaal uit een waterige oplossing van alkalisilicaat in aanwezigheid van een acrylamide-type polymeer en een zuur,
- 5 waarbij de vorming van het poreuze silica materiaal plaatsvindt bij een temperatuur van 1–100°.
- Als vulstoffen van het amorf silicate zijn bekend de zogenaamde droge-type silica en natte-type silica. Afhankelijk van de eigenschappen worden zij toegepast voor doeleinden als verf, papier voor het vastleggen van informatie, rubbers, hars-gevormde producten en dergelijke. Het eerstgenoemde silica wordt verkregen door SiCl_4 in de vlam van zuurstof en waterstof te ontleden, het heeft een kleinere korrelafmeting en een
- 10 bolvorm en heeft een betrekkelijk kleine oppervlakactiviteit afkomstig van het specifieke oppervlak, poriënvolume, poriëverdeling enz. Daarentegen wordt het laatstgenoemde silica verkregen door het neutraliseren van alkalisilicaat met een zuur, en dit heeft algemeen een grotere korrelafmeting en een bredere korrelafmetingsverdeling, maar het inwendige daarvan is poreus en vertoont een relatief grote oppervlakactiviteit. Aldus vertoont het amorf silica eigenschappen die sterk variëren afhankelijk van de
- 15 bereidingsmethode. In het geval van het laatste natte-type silica kunnen in het bijzonder de reactie-omstandigheden, zoals concentratie, pH, temperatuur, druk en tijd voor het neutraliseren van het alkalisilicaat met een zuur, sterk worden gewijzigd, waardoor het mogelijk is amorf silica met uiteenlopende eigenschappen te verkrijgen.
- Wat betreft de amorf silica-type vulstoffen is er vraag naar amorf silicagranules met een regelmatige
- 20 vorm, zoals fijne bolvormige silicagranules, aangezien deze niet met de vulstofgranules coaguleren en uitstekende dispersie-eigenschappen in de harsen vertonen. Tot dusver zijn fijne bolvormige silicagranules geproduceerd volgens een methode waarbij organisch silicaan in een organisch oplosmiddel, zoals ethanol, wordt gehydrolyseerd, een methode waarbij een silicasol of -gel in bolvorm wordt gevormd, een methode waarbij een W/O emulsie uit een waterige oplossing van alkalisilicaat en een organisch oplosmiddel wordt
- 25 bereid, gevolgd door hydrolyse, een methode waarbij gesmolten silica in een bolvorm wordt gebracht en een methode waarbij granules van verschillende soorten zeolieten met een regelmatige vorm met een zuur worden behandeld. Volgens deze methoden zijn echter de uitgangsmaterialen duur en wordt aan de voornoemde vraag niet volledig voldaan.
- Het idee om bolvormige granules te bereiden door een wateroplosbaar polymeer toe te voegen in de
- 30 stap van het neutraliseren van alkalisilicaat met een hulpmiddel is ook geopperd in het Amerikaanse octrooischrift 4.752.458. Deze recente publicatie beschrijft een werkwijze voor de bereiding van fijn bolvormig silica door een oplossing van een zuur aan een oplossing van oplosbaar kiezelzuur toe te voegen en daaraan verder een organische polymeeroplossing van een alkalimetaalzout van algininezuur, een ammoniumzout van algininezuur, een zetmeel, een gelatine, een pectine of een mengsel daarvan toe te
- 35 voegen vóór de vorming van een gel daarvan.
- Er is verder getracht verschillende mengmiddelen, zoals anorganische vulstoffen van het type van verschillende silicaten, naast die van het silicate te mengen teneinde diverse eigenschappen aan de hars-gevormde voorwerpen, zoals films e.d., te verlenen. De mengmiddelen kunnen ruwweg worden verdeeld in die welke de chemische eigenschappen van de harsen verbeteren en die welke de fysische
- 40 eigenschappen van de gevormde harsvoorwerpen verbeteren. De eerste middelen omvatten een warmte-stabilisator die de waterstofchloride-verwijderende reactie van de chloorhoudende polymeren onderdrukt en een stabilisator, die de verslechtering veroorzaakt door katalysatorresten van het halogeenverbindingstype aanwezig in de olefine-type harsen onderdrukt, waarbij de laatste middelen een anti-contactadhesiemiddel bevatten om te voorkomen dat de gestrekte harsfilm contactadhesie vertoont alsmede een middel om geur
- 45 van een hars weg te nemen.
- Het is reeds lang bekend silicaten, zoals calciumsilicaat, als een mengmiddel ter verbetering van de chemische eigenschappen of een mengmiddel ter verbetering van de fysische eigenschappen toe te passen. De Japanse octrooipublicatie nr. 32899/1977 beschrijft bijvoorbeeld het mengen van een chloor-bevattend polymeer met een synthetisch calcium-silicaat als een thermostabilisator.
- 50 Bovendien beschrijft de Japanse ter inzage gelegde octrooipublicatie nr. 15237/1992 een mengmiddel voor harsen welke een fijn kristallijn calciumsilicaathydraat omvat.
- De ter inzage gelegde Japanse octrooiaanvraag nr. 10019/1986 beschrijft dat een synthetisch fijn kristallijn zinksilicaat van het sauconiet-type, hemimorfiet-type of willemiet-type geschikt is als een mengmiddel voor ontwikkelaars en harsen.
- 55 Het idee van US-A 4.752.458 om direct fijne bolvormige granules te produceren door wateroplosbaar organisch polymeer in de trap van het neutraliseren van alkalisilicaat met een hulpmiddel toe te voegen, is uitstekend. Wanneer echter het wateroplosbare organische polymeer wordt toegevoegd, is de opbrengst van

de verkregen fijne bolvormige granules maar ongeveer 40% of zelfs nog lager. Zelfs in het geval dat de opbrengst betrekkelijk hoog is, worden er verder grote hoeveelheden granules zonder regelmatige vormen of met verschillende diameters geproduceerd. Bovendien zijn de filtereigenschappen zeer slecht en is de praktische bruikbaarheid zeer laag.

- 5 De onderhavige uitvinders hebben ontdekt dat fijne bolvormige granules van een ten dele geneutraliseerd product van een alkalisilicaat in een goede opbrengst worden neergeslagen indien een acrylamide-type polymeer in de trap van het neutraliseren van een oplossing van alkalisilicaat met een zuur wordt toegevoegd. D.w.z. het is het doel van de uitvinding te voorzien in een werkwijze voor het bereiden van amorf silica met bolvorm, waardoor men fijn bolvormig silica in goede opbrengst kan laten neerslaan in de trap van
10 het neutraliseren van het alkalisilicaat met een zuur.

Een werkwijze voor het bereiden van een silicamateriaal uit een waterige oplossing van alkalisilicaat in aanwezigheid van een organisch polymeer, bijvoorbeeld een acrylamide-type polymeer, is bekend uit GB 1.155.523. De beschreven werkwijzen, welke bij voorkeur bij een temperatuur van 50-90°C worden uitgevoerd, zijn erop gericht een silicamateriaal te vervaardigen waarin organisch polymeer is ingebouwd.

- 15 De voorbeelden tonen verschillende werkwijzen voor verschillende polymeren, waaronder polyvinylalcohol (PVA), polyethyleenglycol (PEG) en polyethyleenimine, maar niet voor een acrylamide-type polymeer. De geometrie van het verkregen materiaal wordt niet beschreven.

- Er is in de praktijk gebleken dat de reactiecondities bijzonder kritisch zijn indien men uit een silicaoplossing een materiaal wil verkrijgen met een bepaalde geometrie. De aanwezigheid van een bepaald polymeer
20 tijdens de vorming van het silicamateriaal kan bijvoorbeeld de vorming van het silicamateriaal beïnvloeden. Zo is bijvoorbeeld uit onderzoek gebleken dat het gebruik van polymeren zoals PVA, PEG, alginaat, zetmeel, gelatine, carboxymethylcellulose, natriumpolyacrylaat en polyamine niet leidt tot granules met een goede bolvorm. Bovendien hebben aldus gevormde deeltjes een grote variatie in deeltjesdiameter.

- Het is een doel van de onderhavige uitvinding te voorzien in een nieuwe werkwijze voor het verkrijgen
25 van poreuze silica granules met een goede bolgeometrie. Verrassenderwijs is gevonden dat dit doel bereikt kan worden indien men de granules laat vormen uit een bepaalde waterige oplossing van een alkalisilicaat en een acrylamide-type polymeer, waarbij de oplossing een bepaalde pH waarde heeft.

- De uitvinding wordt derhalve gekenmerkt, doordat men een waterige oplossing gebruikt die 3-9 gew.% alkalisilicaat en 5-100 gew.%, gebaseerd op de hoeveelheid SiO_2 , acrylamide-type polymeer met een
30 gemiddeld molecuulgewicht, bepaald op basis van de viscositeit, van 10.000 tot 3.000.000, bevat; men deze waterige oplossing mengt met een zodanige hoeveelheid van een waterige oplossing van een zuur dat het mengsel gedeeltelijk geneutraliseerd wordt tot een pH van 10,2-11,2; men het mengsel gedurende 1-50 uur bij een temperatuur van 1-100°C laat staan ter vorming van een poreus granulair bolvormig materiaal, samengesteld uit een ten dele geneutraliseerd product van het alkalisilicaat; men vervolgens het poreuze
35 granulaire bolvormige materiaal isoleert en men vervolgens het geïsoleerde poreuze granulaire bolvormige materiaal neutraliseert met een zuur.

Er is gevonden dat aldus fijne bolvormige granules kunnen worden bereid met een regelmatige vorm die bolvormig is of een bijna bolvormige vorm heeft en met een symmetrische korrelafmetingsverdeling, waarbij een hoge productiviteit bij verlaagde kosten wordt gehandhaafd.

- 40 De uitvinding voorziet in een werkwijze voor de bereiding van amorf silica granules, die poreus en amorf silica omvatten met een duidelijke bolvorm als geheel, alsmede een hoge brekingsindex en schijnbare dichtheden die in een ruim traject liggen.

De volgens de uitvinding verkregen granules zijn uitstekend geschikt voor gebruik als functionele vulstoffen, zoals anti-contactadhesiemiddelen, een desodoratiemiddel, een geur-wegvangend middel en een
45 zweet-bestrijdend middel en voor toepassing in harsen, vezels, verf en cosmetica.

- De door de werkwijze volgens de uitvinding geproduceerde poreuze en bolvormige silicagranules zijn amorf met een BET specifiek oppervlak van 100-800 m^2/g , waarbij meer dan 80% van de granules een duidelijke bolvorm als geheel hebben en verder een ware bolvorm bezitten uitgedrukt door D_s/D_L van een kleine diameter D_s tot een grote diameter D_L van de deeltjes, van 0,90 tot 1,00, welke granules verder een
50 scherpte of granulaire afmetingsverdeling, gedefinieerd door de verhouding

$$D_{25}/D_{75}$$

(1)

hebben, waarin D_{25} een korreldiameter van 25% waarde op een volumegebaseerde cumulatieve korrelafmetingsverdelingskromme, zoals gemeten door de Coulter tellermethode, is en D_{75} een korreldiameter van 75% waarde daarvan aangeeft, van 1,2 tot 2,0, en een brekingsindex van 1,46 tot 1,50.

- 55 De onderhavige uitvinding is gebaseerd op de ontdekking dat onder verschillende wateroplosbare organische polymeren alleen het acryl-amide-type polymeer verrassend werkt als een coagulatie-bevorderend middel voor het laten groeien van een ten dele geneutraliseerd product van alkalisilicaat tot

een korrelvormig materiaal uit het oogpunt van goede opbrengsten en handhaving van de regelmatige vorm van het granulaire materiaal.

Tabel A, die later volgt, toont de meetresultaten van de granulaire vorm en korreldiameter van een granulair materiaal en de opbrengst (berekend als SiO_2) van een ten dele geneutraliseerd product van alkalisilicaat dat neerslaat wanneer een waterige oplossing van natriumsilicaat, verschillende wateroplosbare organische polymeeroplossingen en zwavelzuur in een ten dele neutraliserende hoeveelheid met elkaar worden gemengd ter bereiding van een doorzichtige mengoplossing, en wanneer men deze mengoplossing bij een temperatuur van 20°C gedurende 14 uur laat staan.

De resultaten van deze Tabel A tonen het verrassende feit dat de opbrengst maar ongeveer 40% of kleiner is, wanneer men gebruik maakt van natriumalginaat, zetmeel of gelatine, die in US-A 4.752.458 zijn beschreven, maar ook wanneer men gebruik maakt van niet-ionogene wateroplosbare organische polymeren, zoals polyvinylalcohol (PVA) of polyethyleenglycol (PEG), anionische wateroplosbare organische polymeren, zoals carboxymethylcellulose (CMC) of natriumpolyacrylaat (vormt geen bolvorm, hoewel niet beschreven in Tabel A), of kationische wateroplosbare organische polymeren, zoals een polyamine-type hoog-moleculair coagulatiemiddel. Zelfs wanneer de opbrengst betrekkelijk hoog is, zijn de filter-eigenschappen zeer slecht en hebben de granules geen goede bolvormen en variëren de diameters. Wanneer het acrylamide-type polymeer wordt toegevoegd, is de opbrengst echter ten minste 70% of meer en de granules hebben een goede bolvorm en een diameter die binnen een vooraf bepaald gebied ligt.

Figuur 1 is een rastertype elektronenmicroscopiefoto (vergroting 10.000 maal) die de korrelstructuur van granulair amorf silica volgens de onderhavige uitvinding weergeeft, waaruit het duidelijk is dat de granules een nagenoeg uniforme bolvorm hebben.

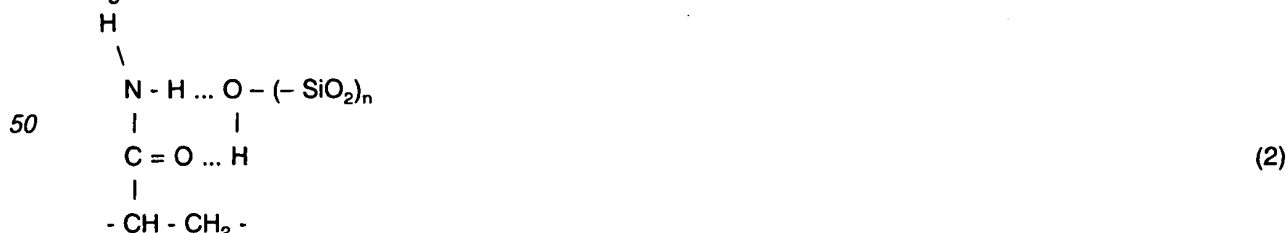
Figuren 2 en 3 tonen op volume gebaseerde en op aantal gebaseerde korrelafmetingsverdelingskrommen van granulair amorf silica volgens de onderhavige uitvinding, waaruit het duidelijk is dat het korrelvormige amorf silica van de onderhavige uitvinding een symmetrische korrelafmetingsverdeling heeft die dichtbij een enkele deeltjesdispersie ligt.

In het algemeen kan de graad van symmetrie in de korreldiameter (korrelafmeting) worden geëvalueerd, uitgedrukt als de verhouding D_{25}/D_{75} van een korreldiameter (D_{25}) die overeenkomt met 25% van de geïntegreerde waarde op een cumulatieve korrelafmetingsverdelingskromme tot een korreldiameter (D_{75}) die overeenkomt met 75% van de geïntegreerde waarde op dezelfde kromme. D.w.z. dat des te kleiner deze waarde, des te nauwer de korrelafmetingsverdeling is en des te groter deze waarde, des te breder de korrelafmetingsverdeling is.

Het granulaire amorf silica van de onderhavige uitvinding heeft een verhouding D_{25}/D_{75} kleiner dan 2,0 en in het bijzonder kleiner dan 1,6 in een op volume gebaseerde verdeling, waarbij de granulaire afmetingen symmetrisch zijn verdeeld.

De ware bolvorm van de bolvormige granules kan worden geëvalueerd uitgedrukt als de verhouding D_g/D_L over de dwarsdoorsnede (geprojecteerd vlak) van de voorwerpen. Meer dan 80% van het korrelvormige amorf silica van de onderhavige uitvinding heeft een ware bolvorm D_g/D_L binnen het traject van 0,95 tot 1,00, hetgeen superieur ten opzichte van die waaraan andere hoog-moleculaire toevoegsels zijn toegevoegd.

Aangenomen wordt dat het granulaire materiaal samengesteld uit een ten dele geneutraliseerd product van alkalisilicaat van de onderhavige uitvinding een fijne structuur creëert waarin bolvormige primaire deeltjes van de afmeting van silicasol zijn- geagglomereerd in de vorm van druiventrossen met polymeerketens van acryl-amide-type polymeer als pitten. Figuur 4 toont schematisch de fijnstructuur binnen dit korrelvormige materiaal. Aangenomen wordt dat het acrylamide-type polymeer en primaire deeltjes van silica via waterstof tussen de amidegroep en de silanolgroep op het silica-oppervlak zijn gebonden als voorgesteld door de formule



waarin n de hoeveelheid silica voorstelt die als deeltjes van een solafmeting kan bestaan.

Men kan een uitstekende coagulatie-bevorderende werking met het acrylamide-type polymeer van de onderhavige uitvinding verkrijgen.

Volgens de onderhavige uitvinding kan het feit dat het acrylamide-type polymeer in het geneutraliseerde

product samengesteld uit ten dele geneutraliseerd product van alkalisilicaat aanwezig is, worden bevestigd doordat indien het geneutraliseerde product met een zuur wordt geneutraliseerd, het acrylamide-type polymeer uit de deeltjes wordt geëxtraheerd tezamen met de daarin aanwezige alkalicomponent. Zelfs op het moment van neutralisatie met een zuur behoudt het eenmaal gevormde granulaire materiaal zijn vorm, 5 terwijl componenten anders dan het amorf silica worden verwijderd. Derhalve wordt het korrelvormige silica in hoge opbrengst verkregen onder behoud van een gunstige bolvormige en granulaire vorm en een scherpe korrelafmetingsverdeling.

Als boven beschreven bestaat het bolvormige amorf silica van de onderhavige uitvinding uit een aggregaat van primaire silica deeltjes en heeft het een betrekkelijk groot BET oppervlak van 100 tot 10 800 m²/g, in het bijzonder 150 tot 500 m²/g, heeft het een graad van aggregatie die dichter is dan die van silicagel e.d., heeft het een brekingsindex bij 25°C die zelfs zo groot is als 1,46 tot 1,50 en een schijnbaar soortelijk gewicht (g/ml) over een traject dat even breed is als 0,15 tot 0,6, hetgeen aldus karakteristieke bijzonderheden zijn.

De silicaatdeeltjes, zoals calciumsilicaat e.d., vertonen goede pigmenteigenschappen, kunnen goed in de 15 harsen worden gemengd en gedispergeerd, reageren met waterstofchloride en met chloorionen en binden deze en vormen verder uitstulpingen op het filmoppervlak waardoor de anti-contactadhesie-eigenschappen en slipeigenschappen worden verbeterd, maar ze hebben nog steeds problemen die verbeterd moeten worden, zoals onderstaand beschreven.

(i) Het silicaat vertoont eigenschappen zoals die van een polijstmiddel, hoewel de intensiteit anders kan zijn 20 en geeft krassen op films. (ii) Het synthetisch silicaat heeft een fijne primaire deeltjesdiameter en het aggregaat daarvan, d.w.z. secundaire deeltjes, hebben instabiele korrelvormen en een brede korrelafmetingsverdeling; d.w.z. het synthetische silicaat heeft algemeen noch bolvormige vormen, noch een nauwe korrelafmetingsverdeling. (iii) Onder de synthetische silicaatgranules hebben die welke minder krassen geven de tendens de secundaire granules te vernietigen wanneer ze met een hars worden 25 gekneed. De granules, waarvan de secundaire deeltjes meestal niet worden vernietigd, hebben daarentegen de tendens krassen op de matrizen gedurende de vormgeving te geven, of hebben de tendens de film te krassen wanneer de film wordt geproduceerd. (iv) Vele silicaaten hebben de tendens de troebeling van een harsamenstelling, die daarmee wordt gemengd, te verhogen en de doorzichtigheid te verlagen.

Volgens de onderhavige uitvinding werd met succes een waar bolvormig silicaat geproduceerd door als 30 voorloper een bolvormig silica toe te passen verkregen door het neutraliseren met een zuur van een mengsel van de voornoemde waterige oplossing van een alkalisilicaat en een acrylamide-type polymeer en door dit amorf silica in reactie te brengen met een hydroxide of een zout van een aardalkalimetaal of zink in een waterig medium. Gevonden werd dat de bovenvermelde nadelen (i)–(iv) effectief door de bolvormige silicaatgranules worden overwonnen.

35 Het doel van de onderhavige uitvinding is aldus te voorzien in poreuze granules van een silicaat van een aardalkalimetaal of zink met een duidelijke bolvorm en een hoge graad van ware bolvormigheid en een werkwijze voor de bereiding daarvan.

Een ander doel van de onderhavige uitvinding is te voorzien in poreuze en bolvormige silicaatgranules die zelfs niet worden vernietigd wanneer ze met harsen worden gekneed, die geen krassen door wrijving 40 geven wanneer films worden gemaakt en die een uitstekende doorzichtigheid vertonen, alsmede op een werkwijze voor de synthese daarvan.

Het is een verder doel van de onderhavige uitvinding te voorzien in een silicaat-type anti-contactadhesiemiddel of een harsmengmiddel dat de bovengenoemde bolvormige silicaatgranules omvat en met uitstekende dispersie-eigenschappen in de harsen, verminderde wrijvingstendens met betrekking tot de 45 verwerkingsinrichting, uitstekende krasweerstand op het filmoppervlak, verbeterde doorzichtigheid en uitstekende anti-contactadhesiegedrag en desodoriserende en geur-wegnemende werkingen.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt voorzien in bolvormige silicaatgranules omvattende poreuze granules van silicaat met een samenstelling SiO₂:MO = 99:1 tot 50:50 (waarin M een aardalkalimetaal of zink), uitgedrukt door de gewichtsverhouding gebaseerd op oxiden, met amorf of fijne laminaire kristallijne 50 eigenschappen, als waargenomen door röntgendiffractie-analyse, met een duidelijke bolvorm als geheel en een ware bolvormigheid, uitgedrukt door de verhouding D_s/D_L van een kleine diameter D_s tot een grote diameter D_L van de granules, van 0,8 tot 1,0, en een korreldiameter van 0,3 tot 20 µm, waargenomen door een raster-type elektronenmicroscop.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt verder voorzien in een werkwijze voor de bereiding van 55 bolvormige silicaatgranules omvattende het in reactie brengen van een korrelvormig materiaal samengesteld uit een ten dele of geheel geneutraliseerd product van een alkalisilicaat verkregen door toepassing van een acrylamide-type polymeer als coagulatie-bevorderend middel met een hydroxide of een zout van een

aardalkalimetaal of zink in een waterig medium.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt het korrelvormige materiaal van een ten dele of geheel geneutraliseerd product van alkalisilicaat verkregen door het met elkaar mengen van een waterige oplossing van een alkalisilicaat, een acrylamide-type polymeer en een ten dele neutraliserende hoeveelheid van een waterige oplossing van een zuur, en het laten staan van deze mengoplossing onder vorming van een korrelvormig materiaal samengesteld uit een ten dele geneutraliseerd product van alkalisilica of het verder neutraliseren van het korrelvormige materiaal met een zuur.

Volgens de onderhavige uitvinding berust een karakteristieke eigenschap op het feit dat de silicaatgranules poreuze en bolvormige granules met een samenstelling van $\text{SiO}_2:\text{MO} = 99:1$ tot $50:50$ (waarin M een aardalkalimetaal of zink is) omvatten, uitgedrukt als gewichtsverhouding gebaseerd op oxiden, maar toch met een duidelijke bolvorm en een ware bolvormigheid van zelfs 0,8 of hoger, en korreldiameters over een vooraf bepaald traject van 0,3 tot 20 μm , waargenomen via een raster-type elektronenmicroscop.

In de onderhavige uitvinding hebben de individuele silicaatdeeltjes onafhankelijk en karakteristiek een ware bolvorm, als duidelijk verschil met de gebruikelijke silicaten van een aardalkalimetaal of zink, die amorf zijn, zoals waargenomen door een elektronenmicroscop. De bolvormige granules hebben gewoonlijk korreldiameters binnen een vastgesteld traject van 0,3 tot 20 μm en zijn geschikt om te worden gemengd om anti-contactadhesie-eigenschappen aan harsen te geven.

De figuur 11 is een raster-type elektronenmicroscopfoto van de bolvormige silicaatgranules volgens de onderhavige uitvinding, waaruit duidelijk zal zijn dat de granules een ware bolvorm hebben, waarbij hun korrelafmetingen binnen het bovenvermelde vastgestelde traject liggen.

De individuele silicaatdeeltjes hebben onafhankelijke bolvormen en vertonen uitstekende dispersie-eigenschappen in harsen. Aangezien bovendien de bol het kleinste specifieke oppervlak per gewicht heeft, zijn de korrels uitstekend met een hars te bevochtigen en vormen ruwheid op het filmpoppervlak, waardoor daaraan anti-contactadhesie-eigenschappen worden gegeven zonder dat ze met het filmpoppervlak in aanraking komen. Zelfs wanneer in aanraking met het filmpoppervlak, vertonen de granules, die bolvormige oppervlakken hebben, een uitstekend glijvermogen waarbij het weinig waarschijnlijk is dat de granules worden vernietigd.

De figuur 12 is een elektronenmicroscopfoto die de dispersietoestand van de bolvormige silicaatgranules meet in een film, gebaseerd op het asgehalte wanneer de film wordt gevormd door het kneden van de bolvormige silicaatgranules van de uitvinding met een polypropyleen (de meetmethode zal later in bijzonderheden worden beschreven), terwijl figuur 13 een elektronenmicroscopfoto is die, gebaseerd op het asgehalte, de dispersietoestand in de film van bolvormig amorf silica meet, dat een voorloper van de bolvormige silicaatgranules is. Het wordt uit figuren 12 en 13 duidelijk dat het silicaat van de onderhavige uitvinding de korrelsterkte aanzienlijk helpt vermeerderen en voorkomt dat de korrels worden vernietigd (de redenen worden later beschreven).

Daarnaast zijn de bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding poreus, hetgeen een andere eigenschap is. De porositeit van de granules kan worden geëvalueerd door het poriënvolume, gebaseerd op de stikstofabsorptiemethode. De poreuze bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding hebben een piek in het poriënvolume, gewoonlijk in de poriënstralen van 10 tot 100 Å en hebben verder een poriënvolume van 0,2 tot 2,0 cm^3/g en in het bijzonder 0,3 tot 1,0 cm^3/g .

De silicaatgranules van de onderhavige uitvinding zijn poreus. D.w.z. de oppervlakken zijn betrekkelijk zacht, bolvormig en poreus, maar zijn niet schurend. Derhalve bieden de silicaatgranules van de uitvinding in combinatie een uitstekende afslijpweerstand en granulair vormbehoud.

In de onderhavige uitvinding is het ook belangrijk dat de silicaatgranules SiO_2 en de metaalcomponent (MO), waarin M een aardalkalimetaal of zink is, in de voornoemde gewichtsverhouding bevatten, bij voorkeur een gewichtsverhouding van 99:1 tot 50:50. Wanneer de gewichtsverhouding van MO hetzij kleiner of groter dan de bovenvermelde verhouding is, ontstaat de tendens dat de doorzichtigheid slechter wordt wanneer ze in een hars worden gemengd en daarnaast wordt het moeilijk een evenwicht tussen de slijpweerstand van de harsfilm en de korrelsterkte te behouden. De silicaatgranules van de onderhavige uitvinding vertonen een brekingsindex die algemeen dichtbij de brekingsindices van verschillende harsen ligt, d.w.z. 1,47 tot 1,55, in het bijzonder 1,48 tot 1,53, gemeten volgens de oplossingsonderdompelingsmethode.

Bovendien hebben de bolvormige en poreuze granules een klein gewicht per granule, een symmetrische korrelafmetingsverdeling en weerstand tegen vernietiging. Zelfs wanneer gemengd in kleine hoeveelheden in de harsen, verlenen de bolvormige en poreuze granules effectief anti-contactadhesie-eigenschappen alsmede desodoriserende en geurwegnemende werkingen die uitstekende voordelen zijn die niet in de gebruikelijke anti-contactadhesiemiddelen zijn waargenomen.

De werkwijze voor het bereiden van poreuze en bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding omvat de reactie in een waterig medium van een hydroxide of een zout van een met bolvormige granules samengesteld uit een ten dele of geheel geneutraliseerd product van een alkalisisilicaat verkregen door toepassing van een acrylamide-type polymeer als een coagulatie-bevorderend middel.

- 5 Amorf silica wordt gevormd door neutralisatie van een alkalisisilicaat met een zuur. Indien een acrylamide-type polymeer in het ten dele geneutraliseerde materiaal van alkalisisilicaat wordt toegevoegd, groeit het ten dele geneutraliseerde materiaal uit tot een korrelvormig materiaal met een hoge graad van ware bolvormigheid en een symmetrische korrelafmetingsverdeling onder handhaving van een goede opbrengst. Volgens de onderhavige uitvinding wordt het korrelvormige materiaal of een volledig geneutraliseerd product daarvan
10 met een hydroxide of een zout van een aardalkalimetaal of zink in een waterig medium omgezet en produceert poreuze en bolvormige silicaatgranules.

Het als de voorloper (monster 1-2) van de onderhavige uitvinding toegepaste korrelvormige amorf silica heeft een bijna uniforme bolvorm als aangegeven in figuur 16 en heeft een symmetrische korrelafmetingsverdeling die dicht ligt bij een enkele dispersie, als aangegeven in figuren 17 en 18.

- 15 Het in de onderhavige uitvinding toegepaste korrelvormige amorf silica heeft een bovenvermelde verhouding D_{25}/D_{75} kleiner dan 2,0, en in het bijzonder kleiner dan 1,6 in de op volume-gebaseerde verdeling en heeft een symmetrische korrelafmetingsverdeling.

Als eerder beschreven, kan verder de ware bolvormigheid van de bolvormige korrels worden uitgedrukt in de verhouding D_s/D_L van kleine diameter D_s tot grote diameter D_L over de dwarsdoorsnede (geprojecteerd
20 vlak) van granules. Volgens de onderhavige uitvinding ligt de ware bolvormigheid (D_s/D_L) van de silicaatgranules binnen een traject van 0,80 tot 1,00 vanwege het feit dat de ware bolvormigheid (D_s/D_L) van het korrelvormige amorf silica, dat een voorloper is toegepast in de onderhavige uitvinding, binnen een traject van 0,80 tot 1,00 ligt, hetgeen duidelijk superieur is aan die van het korrelvormige materiaal verkregen door het toevoegen van andere waterige organische polymeren.

- 25 In de onderhavige uitvinding worden bolvormige granules, samengesteld uit een ten dele of geheel geneutraliseerd materiaal van een alkalisisilicaat, omgezet met een hydroxide of een zout van een aardalkalimetaal of zink in aanwezigheid van een waterig medium, waardoor het hydroxide of het zout in de holtes onder de primaire silicadeeltjes binnentreedt en een silicaat wordt gevormd bij het starten van de reactie vanaf het oppervlak van de primaire silicadeeltjes. Na de vorming van het silicaat wordt de binding
30 onder de primaire deeltjes sterker en de weerstand tegen vernietiging van de deeltjes is aanmerkelijk verbeterd onder behoud van de granulaire structuur en de poreuze structuur van het granulaire materiaal samengesteld uit een ten dele of geheel geneutraliseerd materiaal van een alkalisisilicaat dat de voorloper is. Volgens de onderhavige uitvinding berust een karakteristieke bijzonderheid in het feit dat een balans tussen de korrelsterkte (niet-vernietigbaarheid) en krasweerstand over een geschikt traject kan worden ingesteld
35 door het wijzigen van de verhouding van de reactiehoeveelheid van een aardalkalimetaalcomponent of zinkcomponent.

De poreuze silicaatgranules van de onderhavige uitvinding bestaan in de vorm van een amorf of fijnkristallijn laminair fyllosilicaat, zoals waargenomen volgens röntgendiffractie. De figuur 14 toont een röntgendiffractiebeeld van een typerend amorf voorbeeld (calciumsilicaat) en figuur 15 toont een röntgen-
40 diffractiebeeld van een typerend laminair fijn kristallijn voorbeeld (magnesiumfyllosilicaat). Bovendien zijn een zinkfyllosilicaat en een aluminium-bevattend fyllosilicaat, waarin het metaal (M) zink is, gelijkwaardige laminaire fijnkristallijne silicaten. Dit betekent dat er in de silicaatgranules van de onderhavige uitvinding geen regelmatigheid van de binding tussen het silica en het metaaloxide of geen regelmatigheid of zeer weinig regelmatigheid in de laminering van basische silicaatlagen is, hetgeen tevens verband houdt met de
45 poreuze structuur.

- Bovendien hebben de bolvormige en poreuze granules een klein gewicht per granule, een symmetrische korrelafmetingsverdeling en weerstand tegen vernietiging. Wanneer in kleine hoeveelheden in de harsen gemengd, verlenen derhalve de bolvormige en poreuze granules effectief anti-contactadhesie-eigenschappen alsmede desodoriserende, geur-wegnemende en zweet-bestrijdende werkingen die
50 uitstekende voordelen zijn die in de gebruikelijke anti-contactadhesiemiddelen zeer gewenst zijn.

Korte beschrijving van de tekeningen

- figuur 1 is een raster-type elektronenmicroscopiefoto met een vergroting van 10.000 maal die de granulaire structuur van een bolvormig silica verkregen in Voorbeeld I van de onderhavige uitvinding
55 weergeeft;

figuur 2 is een op volume-gebaseerde korrelafmetingsverdelingskromme van het bolvormige silica verkregen volgens Voorbeeld I van de onderhavige uitvinding;

figuur 3 is een op aantallen-gebaseerde korrelafmetingsverdelingskromme van het bolvormige silica verkregen volgens Voorbeeld I van de onderhavige uitvinding;

Figuur 4 is een conceptdiagram dat de binding van het bolvormige silica en een acrylamide-type polymeer aangeeft;

5 figuur 5 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de granulaire structuur van fijne bolvormige silicagranules verkregen volgens Voorbeeld IV van de onderhavige uitvinding aangeeft;

figuur 6 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de granulaire structuur van fijne bolvormige silicagranules verkregen volgens Voorbeeld XIV van de onderhavige uitvinding aangeeft;

10 figuur 7 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de granulaire structuur van fijne bolvormige silicagranules verkregen volgens Voorbeeld XVII van de onderhavige uitvinding aangeeft;

figuur 8 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de structuur van een silicapoeder verkregen volgens Vergelijkend Voorbeeld I aangeeft;

15 figuur 9 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de structuur van een silicapoeder verkregen volgens Vergelijkend Voorbeeld II aangeeft;

figuur 10 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de structuur van een silicapoeder verkregen volgens Vergelijkend Voorbeeld III aangeeft;

20 figuur 11 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de structuur van bolvormige silicaatgranules verkregen volgens de onderhavige uitvinding aangeeft;

figuur 12 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal, die de structuur van bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding gemengd in een PP film aangeeft;

25 figuur 13 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal; die de structuur van de voorlopergranules van de onderhavige uitvinding gemengd in een PP film aangeeft;

figuur 14 is een röntgendiffractiediagram van een typerend amorf materiaal (calciumsilicaat).

figuur 15 is een laminair fijnkristallijn materiaal (magnesiumfyllosilicaat);

figuur 16 is een raster-type elektronenmicroscopfoto met een vergroting van 10.000 maal die de structuur van voorlopergranules (monster 1-2) van de onderhavige uitvinding aangeeft;

30 figuur 17 is een diagram dat een op volume-gebaseerde korrelafmetingsverdeling van de voorlopergranules van de onderhavige uitvinding aangeeft;

figuur 18 is een diagram dat een op aantallen-gebaseerde korrelafmetingsverdeling van de voorlopergranules van de onderhavige uitvinding aangeeft;

35 figuur 19 is een diagram dat de hoeveelheid toegevoegd MgO en een verandering in de brekingsindex aangeeft;

figuur 20 is een diagram dat de hoeveelheid toegevoegd MgO en een verandering in het BET specifieke oppervlak aangeeft;

figuur 21 is een röntgendiffractiediagram van een magnesiumfyllosilicaat;

figuur 22 is een röntgendiffractiediagram van een calciumsilicaat; en

40 figuur 23 is een röntgendiffractiediagram van aluminium-bevattend zinkfyllosilicaat.

Gedetailleerde Beschrijving van de Voorkeursuitvoeringsvormen

Voor een gemakkelijk begrip van de poreuze silica of silicaat bolvormige granules van de onderhavige uitvinding worden onderstaande bereidingsmethoden beschreven.

45

(Alkalisilicaat)

Als alkalisilicaat gebruikt men een waterige oplossing van een alkalisilicaat en in het bijzonder een natriumsilicaat, met een samenstelling voorgesteld door de formule



(3)

50 waarin m een getal van 1-4 is en in het bijzonder 2,5-3,5.

De samenstelling van het alkalisilicaat houdt verband met de stabiliteit van de mengoplossing en de opbrengst en de korrelafmeting van het granulaire materiaal dat wordt gevormd. Wanneer de molverhouding (m) van SiO_2 kleiner is dan die in het bovenvermelde traject, slaan de ten dele geneutraliseerde deeltjes moeilijk neer, neemt de opbrengst af, worden de granulaire vorm en de granulaire afmeting niet-uniform,

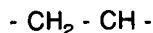
55 terwijl daarnaast meer zuur nodig is voor het uitvoeren van de gedeeltelijke neutralisatie. Wanneer de molverhouding van SiO_2 groter dan het bovenvermelde traject wordt, verliest echter de mengoplossing stabiliteit, wordt de granulaire vorm niet meer getrouw bolvormig en verliest de korrelafmetingsverdeling zijn

scherpte.

De concentratie van alkalisilicaat dient zodanig te zijn dat de concentratie van SiO_2 in de mengoplossing 3 tot 9 gew.% en in het bijzonder 5 tot 8 gew.% is.

5 (Acrylamide-type polymeer)

Het acrylamide-type polymeer, als toegepast in de onderhavige uitvinding als een silicagranulecoagulatie-bevorderend middel, omvat een acrylamide zich herhalende eenheid voorgesteld door de formule



(4)

Het is wenselijk dat het acrylamide-type polymeer een copolymeer van acrylamide is. Binnen het traject waarin de acrylamide zich herhalende eenheid meer dan 70 mol% en in het bijzonder meer dan 90 mol% van de gehele hoeveelheid vormt, mag echter het acrylamide-type polymeer verder zich herhalende eenheden van een monomeer bevatten dat daarmee copolymeriseerbaar is, zoals een ethylenisch

onverzadigd carbonzuur-achtig acrylzuur, methacrylzuur, maleïnezuur of fumaarzuur of vinylethers, of (meth)acrylzuuresters. Het acrylamide-type polymeer kan verder een anionische eenheid bevatten die bij hydrolyse in een carboxylgroep wordt gemodificeerd of een kationische eenheid die met een aminoalkyl-groep of met een kwaternaire ammoniumalkylgroep wordt veresterd.

Het acrylamide-type polymeer, toegepast in de onderhavige uitvinding, mag niet een zo hoog mogelijk molecuulgewicht bezitten en het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht (M_w) dient algemeen 10.000 tot 3.000.000 en in het bijzonder 100.000 tot 2.000.000 te zijn. Wanneer het molecuulgewicht van het acrylamide-type polymeer te groot wordt, wordt het moeilijk het granulaire materiaal te vormen en neer te slaan. Dit komt waarschijnlijk omdat, wanneer het molecuulgewicht te hoog wordt, de moleculaire ketens zich in grote hoeveelheden met elkaar vermengen, waardoor het moeilijk is de voornoemde cluster-aggregaatstructuur te creëren.

In het acrylamide-type polymeer wordt de samenhang tussen het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht (M_w) en de intrinsieke viscositeit (η) uitgedrukt door de volgende formule

$$\eta = 3,73 \times 10^{-4} \times (M_w)^{0,66}$$

(5)

waarin de intrinsieke viscositeit η wordt gemeten in een 1N natriumnitraatoplossing bij 30°C.

Het acrylamide-type polymeer, dat bij voorkeur in de uitvinding wordt toegepast, bevat een carboxylgroep die vrij is of de vorm heeft van een zout in een concentratie van 0,2 tot 50 millimol en in het bijzonder 0,5 tot 20 millimol per 100 g van het polymeer. Beschouwd wordt dat de anionische groepen in de polymere ketens zodanig werken dat zij de moleculaire ketens in water strekken door de elektrostatische afstotende kracht van groepen met dezelfde polariteit, hetgeen de vorming van een clusteraggregaatstructuur van silica primaire deeltjes bevordert.

Het is wenselijk dat het acrylamide-type polymeer in een hoeveelheid van 5 tot 100 gew.% en in het bijzonder 10 tot 50 gew.%, gebaseerd op SiO_2 , wordt toegevoegd. Wanneer de hoeveelheid kleiner is dan het bovenvermelde traject, wordt het granulaire materiaal niet in goede opbrengst neergeslagen, en wanneer de hoeveelheid groter is dan het bovengenoemde traject, wordt geen duidelijk voordeel verkregen,

maar heeft men economisch gezien eerder nadeel.

(Zuur)

Men kan een groot aantal anorganische zuren en organische zuren toepassen. Uit economisch oogpunt is het echter gewenst een anorganisch zuur, zoals zwavelzuur, chloorzuur, salpeterzuur of fosforzuur te gebruiken. Hiervan is zwavelzuur het meest gewenst wat betreft de opbrengst van het korrelvormige materiaal en de uniformiteit in de korreldiameter en korrelvorm.

Teneinde een homogene reactie uit te voeren, is het wenselijk het zuur in de vorm van een verdunde waterige oplossing, gewoonlijk in een concentratie van 1 tot 15 gew.%, toe te passen. Men kan een neutraal zout aan het zuur toevoegen. Het zuur dient in een zodanige hoeveelheid te worden gemengd dat bij gedeeltelijke neutralisatie een homogene gemengde oplossing (doorzichtig) wordt gevormd, d.w.z. in een dergelijke hoeveelheid dat de pH van de mengoplossing 10,2 tot 11,2 en in het bijzonder 10,5 tot 11,0 is.

(Neerslag van granulair materiaal)

In de onderhavige uitvinding bestaat er geen bepaalde beperking ten opzichte van de volgorde van

toevoeging van de bovenvermelde componenten. Het acrylamide-type polymeer kan bijvoorbeeld worden toegevoegd nadat het zuur aan de waterige oplossing van alkalisilicaat is toegevoegd. Of omgekeerd kan het zuur worden toegevoegd nadat het acrylamide-type polymeer aan de waterige oplossing van alkali-

silicaat is toegevoegd. Ze kunnen uiteraard ook gelijktijdig worden toegevoegd.

Nadat de componenten voldoende zijn gemengd en gehomogeniseerd, laat men de mengoplossing staan zodat het granulaire materiaal van het ten dele geneutraliseerde product wordt neergeslagen.

- De voorwaarde voor neerslag bestaat gewoonlijk uit het laten staan van een mengoplossing bij een temperatuur van 1°C tot 100°C gedurende ongeveer 1 tot ongeveer 50 uur. In het algemeen neemt de korreldiameter van de neergeslagen granules bij een verlaging van de temperatuur toe, terwijl de korreldiameter van de neergeslagen granules afneemt bij verhoging van de temperatuur. Aldus wordt het granulaire materiaal gereguleerd door de temperatuur te regelen, hetgeen één van de voordelen van de onderhavige uitvinding is.
- De neergeslagen granules en de moederloog worden van elkaar gescheiden, de gedispergeerde granules worden door toevoeging van een zuur geneutraliseerd, met water gewassen, gedroogd en gesorteerd, waarna het product wordt verkregen. De afgescheiden moederloog en de afgescheiden oplossing na de neutralisatie bevatten niet-neergeslagen silicacomponent en acrylamide-type polymeer, die effectief kunnen worden toegepast om in de volgende behandeling te worden gemengd en neergeslagen.

15

(Granulair amorf silica)

- Als reeds vermeld heeft het granulaire amorf silica volgens de onderhavige uitvinding een BET specifiek oppervlak van 100 tot 800 m²/g, heeft het een duidelijke bolvormige vorm en daarin heeft meer dan 80% van de granules een ware bolvorm uitgedrukt door de verhouding D_s/D_L van kleine diameter D_s tot grote diameter D_L van de granules van 0,90 tot 1,00, en heeft verder een scherpte van de korrelafmetingsverdeling gedefinieerd door de verhouding

$$D_{25}/D_{75}$$

(1)

- waarin D_{25} een korreldiameter van 25% waarde op een volume-gebaseerde cumulatieve korrelafmetingsverdelingskromme, als gemeten volgens de Coarter tellermethode, aangeeft en D_{75} een korreldiameter van een 75% waarde daarvan aangeeft, van 1,2 tot 2,0, en een brekingsindex in het traject van 1,46 tot 1,50.

- Desgewenst kan men verder een metaalzeep, een harszuurzeep, verschillende harsen of wassen, silaan-type of titaan-type koppelingsmiddelen, oxiden of hydroxiden van verschillende metalen of silicabekledingen op het granulaire amorf silica aanbrengen.

(Voorloper en de bereidingsmethode daarvan)

- De voor het silicaat van de onderhavige uitvinding toegepaste voorloper is een gedeeltelijk of volledig geneutraliseerd product van een alkalisilicaat dat is verkregen door toepassing van het acrylamidetype polymeer als een coagulatatie-bevorderend middel. Hoewel er geen bepaalde beperkingen bestaan, wordt de voorloper gewoonlijk verkregen door een granulair materiaal te vormen dat bestaat uit een ten dele geneutraliseerd product van alkalisilicaat en zonodig gevolgd door neutraliseren van het granulaire materiaal met een zuur.

Derhalve bestaat de voorloper juist uit de poreuze silicagranules van de onderhavige uitvinding en wordt onder nagenoeg dezelfde omstandigheden voor het neerslaan van de bovengenoemde silicagranules bereid, met uitzondering van het volgende.

(i. Alkalisilicaat)

De concentratie van alkalisilicaat dient zodanig te zijn dat de concentratie van SiO₂ 2–10 gew.% en in het bijzonder 4–8 gew.% in de mengoplossing is.

(ii. Acrylamide-type polymeer)

- Als de acrylamide zich herhalende eenheden kunnen alginaat, gelatine, polyvinylalcohol, polyethyleen-glycol, pectine, zetmeel, carboxymethylcellulose, natriumpolyacrylaat e.d. naast de bovenstaande worden toegevoegd.

(iii. Zuur)

Het zuur dient in een zodanige hoeveelheid te worden toegepast dat de pH van de mengoplossing 10,0 tot 11,2, in het bijzonder 10,2 tot 11,0 is.

50

(Reactie met een metaalhydroxide of een zout van Groep II)

- Volgens de onderhavige uitvinding worden bolvormige granules, omvattende een ten dele of volledig geneutraliseerd product van alkalisilicaat, verkregen volgens de bovengenoemde methode, omgezet met één of twee of meer soorten hydroxiden of zouten van metalen van Groep II van het Periodiek Systeem in aanwezigheid van een waterig medium.

55

i. Hydroxide of zout

Als geschikte metalen kan men noemen zink en de aardalkalimetalen magnesium, calcium, barium, strontium die bruikbaar zijn in de vorm van hydroxiden of anorganische zouten, zoals nitraten, chloriden of sulfaten, of organische zouten zoals acetaten, sulfonaten enz.

- 5 Wanneer de bolvormige granules, toegepast als voorloper, een volledig geneutraliseerd product van alkalisilicaat, d.w.z. amorf silica, zijn, is het wenselijk een hydroxide te gebruiken. Dit komt omdat met deze combinatie andere onzuivere ionen niet aanwezig zijn, hetgeen voordelen biedt uit het oogpunt van zuiverheid van het silicaat en de uitvoering van de productie.

- 10 Wanneer de bolvormige granules, toegepast als voorloper, een ten dele geneutraliseerd product van alkalisilicaat zijn, is het daarnaast wenselijk een metaalzout of een combinatie van een metaalzout en een metaalhydroxide als uitgangsmateriaal toe te passen. Dit komt omdat een dubbele ontledingsreactie tussen het metaalzout en de alkalisilicaatcomponent, die in de bolvormige granules achterblijft, optreedt en het metaalsilicaat gemakkelijk en efficiënt wordt gevormd. Het is uiteraard wenselijk dat een equivalentie-samenhang tussen de alkalicomponent in de bolvormige granules en de zuurradicalen van het metaalzout
15 wordt gehandhaafd.

ii. Reactie-omstandigheden

- Het granulaire materiaal van een ten dele of volledig geneutraliseerd product van alkalisilicaat dient met het metaalhydroxide in de bovenvermelde hoeveelhedsverhoudingen te worden omgezet. De reactie dient in
20 een waterig medium te worden uitgevoerd. Wanneer een overmaat alkalicomponenten of zuurradicalen in het reactiemateriaal aanwezig zijn, kan er een zuur of een alkalicomponent in een overeenkomstige hoeveelheid aan het waterige medium worden toegevoegd.

- De reactie-omstandigheden zijn niet bijzonder kritisch onder voorwaarde dat de granulaire structuur van de voorloper wordt gehandhaafd en het silicaat wordt gevormd. De reactietemperatuur ligt echter gewoonlijk
25 in het gebied van 50°C tot 300°C en in het bijzonder van 90°C tot 200°C, terwijl de reactietijd 0,5 tot 100 uur en in het bijzonder 2 tot 8 uur bedraagt.

- Gedurende de reactie dient de SiO_2 concentratie in het waterige medium in het gebied van 2 tot 30 gew.% en in het bijzonder van 5 tot 25 gew.% te liggen. Het type van de reactie kan er één zijn van een eenzijdige gietmethode, waarbij een hydroxide of een zout van een metaal in een waterige dispersie van de
30 silicavorloper wordt geschonken, een gelijktijdige gietmethode, waarin beide uitgangsmaterialen in het waterige medium worden geschonken, of een gelijktijdige toevoermethode, waarbij een waterig medium, waarin de twee uitgangsmaterialen zijn gedispergeerd, tot een vooraf bepaalde concentratie wordt verhit.

- De aldus verkregen bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding worden uit de reactie moederloog afgescheiden door een vaste-stof-vloeistofscheidingsmethode, zoals filteren, en zonodig worden
35 ze met water gewassen, bij een temperatuur van niet hoger dan 150°C gedroogd of ze worden bij een temperatuur van 150°C tot 1000°C gecalcineerd. Bij uitvoering van de calcinering kunnen het specifieke oppervlak, het poriënvolume of de hygroscopische hoeveelheid worden verlaagd bij het verhogen van de temperatuur.

40 (Poreuze bolvormige silicaatgranules)

- De poreuze bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding hebben de chemische samenstelling, de kristallografische eigenschappen en de granulaire structuur die reeds hierboven zijn beschreven. Als eerder vermeld, hebben de silicaatgranules verder diverse eigenschappen die in elke gewenste waarde binnen het voornoemde traject kunnen worden ingesteld door het type metaal, dat wordt toegepast, en de
45 hoeveelheid daarvan te wijzigen.

Figuur 19 toont bijvoorbeeld de brekingsindex van een silicaat wanneer de hoeveelheid van het toegepaste magnesiumhydroxide wordt gewijzigd en figuur 20 toont een verandering in het BET specifieke oppervlak van het silicaat wanneer de hoeveelheid van magnesiumhydroxide wordt gewijzigd.

- Het zal uit deze resultaten duidelijk zijn dat de brekingsindex kan worden verhoogd bij een verhoging van
50 de hoeveelheid van de aardalkalimetaalcomponenten of zink en dat het specifieke oppervlak naar een bepaald niveau wordt verlaagd bij een verhoging in de hoeveelheid van de aardalkalimetaalcomponent of zink, maar het specifieke oppervlak neemt opnieuw toe wanneer het fyllosilicaat wordt gevormd.

- Het is onder de fyllosilicaten gewenst dat de poreuze bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding een magnesiumfyllosilicaat, een zinkfyllosilicaat en een aluminium-bevattend zinkfyllosilicaat
55 omvatten. De poreuze bolvormige silicaatgranules hebben oleofiele eigenschappen, worden uitstekend in de harsen gedispergeerd en vertonen een desodoriserende en geur-wegnemende werking. Het fyllosilicaat of het filloaluminosilicaat, dat een zinkcomponent en een magnesiumcomponent bevat, hebben basisstructuren

waarin een tetraedrische laag van SiO_4 of AlO_4 van SiO_4 en een octaëdrische laag van MO_6 (M betekent Zn of een combinatie van Zn en Mg) in twee lagen of in drie lagen zijn gebonden en die sterke adsorptie-eigenschappen aan zowel basische stoffen als zure stoffen dankzij de bovengenoemde laminaire samenstelling vertonen. Fillo(alumino)silicaat vertoont uitstekende adsorptieve eigenschappen ten opzichte van
 5 verschillende stoffen dankzij de chemische adsorptie tussen de lagen van een multi-laagstructuur. Figuur 21 is een röntgendiffractiebeeld van een (magnesium)fyllosilicaat dat een bijzonderheid van laminaire kristallen aantoonst.

Figuur 22 is een röntgendiffractiebeeld van een typerend amorf (calcium) silicaat, of een amorf fyllosilicaat of een fijnkristallijn fyllosilicaat wordt gevormd, wordt bepaald afhankelijk van de uitgangsmaterialen en
 10 de reactie-omstandigheden. De magnesiumcomponent heeft de tendens een fyllosilicaat te vormen. Het fyllosilicaat wordt zelfs gevormd met andere metaalcomponenten onder hydrothermische synthese-omstandigheden waarin de temperatuur hoger is dan 120°C .

Als reeds vermeld, hebben de bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding nieuwe eigenschappen in combinatie en omvatten een amorf silicaat met een BET specifiek oppervlak van 50 tot
 15 $800 \text{ m}^2/\text{g}$, een duidelijke bolvorm als geheel, een ware bolvormigheid uitgedrukt door de verhouding D_s/D_L van kleine diameter D_s tot grote diameter D_L van granules van 0,80 tot 1,00, een scherpte van de korrelafmetingsverdeling gedefinieerd door de verhouding

$$D_{25}/D_{75},$$

waarin D_{25} een korreldiameter van een 25% waarde op een volumegebaseerde cumulatieve korrelafmetingsverdelingskromme, gemeten volgens de Coarter tellermethode, aangeeft en D_{75} een korreldiameter met een 75% waarde daarvan aangeeft, van 1,2 tot 2,0, en een brekingsindex van 1,47 tot 1,55.

Desgewenst kunnen verder een metaalzeep, een harszuurzeep, verschillende harsen en wassen, silaan-type of titaan-type koppelmiddelen, oxiden of hydroxiden van verschillende metalen, en in het
 25 bijzonder silica-, ijzer- en aluminabekleding op de bolvormige silicaatgranules worden aangebracht.

(Toepassingen)

Onder benutting van de bovengenoemde eigenschappen kunnen de poreuze bolvormige silica- of silicaatgranules van de onderhavige uitvinding in diverse thermoplastische harsen worden gemengd, zoals een homopolymeer van een propyleen dat een kristallijn propyleencopolymeer is of een ethyleen-
 30 propyleencopolymeer, olefine-type harsen zoals een lage-, medium-, hoge-dichtheid of rechte lage-dichtheid polyethyleen (lineaire lage-dichtheid polyethyleen (LLDPE) is een copolymeer van een ethyleen en één of twee of meer soorten α -olefinen (propyleen, buteen-1, penteen-1, hexeen-1, 4-methylpenteen-1, octeen-1, decen-1, enz.) met 4–18 koolstofatomen, een ionisch verknoopt olefinecopolymeer, een ethyleen-vinylacetaatcopolymeer en een ethyleen-acrylzuurestercopolymeer, thermoplastische polyesters zoals een
 35 polyethyleentereftalaat (dat gedurende de polarisatie behalve de hars alleen kan worden toegevoegd) en een polybuteentereftalaat, polyamideharsen (die gedurende de polymerisatie behalve de hars alleen kunnen worden toegevoegd), zoals 6-nylon, 6,6-nylon, 6,8-nylon, chloor-bevattende harsen zoals vinylchloride, vinylideenchloride, polycarbonaat en polysulfonaten, teneinde gevormde harsvoorwerpen te vormen, zoals een veelvoud van gestrekte, niet-gestrekte en geblazen films, terwijl slipeigenschappen, anti-contactadhesie-
 40 eigenschappen en desodoriserende en geur-wegnemende functies daaraan worden verleend.

Voor dit doel worden de bolvormige silicaatgranules van de onderhavige uitvinding in een hoeveelheid van 0,01 tot 10 gewichtsdelen en in het bijzonder in een hoeveelheid van 0,02 tot 3 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen van de thermoplastische hars gemengd.

Bovendien kunnen de poreuze bolvormige silica- of silicaatgranules van de onderhavige uitvinding voor
 45 diverse doeleinden worden toegepast, waarbij ze worden gemengd in verschillende verven, verdunnerpigmenten voor inktten, kleefstoffen en harsbekledingsmiddelen en ze verder bruikbaar zijn als een drager of vulstof voor medicijnen, voedselproducten, landbouwchemicaliën en insecticiden. Concreet gesproken zijn ze bruikbaar als een fluïditeit-verbeterend middel voor toners, een hoger-slijpmiddel, een ontglaansvulstof, een drager fluïditeit-verbeterend middel, een scheidingsmiddel, een vulstof voor rubbers, een basis voor
 50 vuurvaste materialen, een poederbasis, een pasta-achtige basis, babypoeder, een basis voor cosmetica zoals crèmes enz., een deodorant en een tandpasta.

Voorbeelden

De uitvinding wordt nu in bijzonderheden door de voorbeelden beschreven. De eigenschappen van de
 55 poreuze en bolvormige silica- of silicaatgranules werden gemeten en geëvalueerd volgens de volgende methoden.

(1) Chemische samenstelling.

Gemeten volgens een methode van het analyseren van silica gespecificeerd onder JIS M-8852.

(2) Schijnbaar soortelijk gewicht.

Gemeten volgens JIS K-6220.6,8.

(3) Olie-absorberende hoeveelheid.

5 Gemeten volgens JIS K-5101.19.

(4) Specifiek oppervlak, poriënvolume.

Gemeten volgens de BET methode onder toepassing van de Sorptomatic Series 1800 gefabriceerd door Carlo-Elba Co.

(5) Korrelafmeting.

10 Gemeten door toepassing van buisjes met een opening van 50 μ volgens de Coarter tellermethode (Model TA-II, gefabriceerd door Coarter Electronics Co.).

(6) Korreldiameter volgens SEM.

Er worden typerende granules uit een fotografisch beeld verkregen door toepassing van een raster-type elektronenmicroscop (S-570 gefabriceerd door Hitachi, Ltd.) gekozen en diameters van granulebeelden

15 worden gemeten door toepassing van een schaal om een primaire granulediameter te vinden.

(7) Ware bolvorm.

Typerende granules worden uit een fotografisch beeld verkregen door toepassing van een raster-type elektronenmicroscop (S-570 gefabriceerd door Hitachi, Ltd.) gekozen en lange diameters en korte diameters van het granulebeeld worden gemeten onder toepassing van een schaal om de ware bolvorm uit

20 de volgende verhouding af te leiden, Ware bolvorm = korte diameter (D_s)/lange diameter (D_L)(6)

(8) Brekingsindex.

Door toepassing van de Abbe refractometer wordt van tevoren een oplosmiddel (α -broomnaftaleen, kerosine) met een bekende brekingsindex bereid. Daarna worden volgens de Larsens olie-onderdompelings-

25 druppel van het oplosmiddel met een bekende brekingsindex daaraan wordt toegevoegd, er wordt daarop een dekglasje gebracht zodat het monsterpoeder voldoende in het oplosmiddel is ondergedompeld, en de beweging van de Becke-lijn wordt door een optische microscoop waargenomen om de brekingsindex te vinden.

(9) Afslijphoeveelheid.

30 De afslijphoeveelheden worden gemeten door toepassing van een Filcon-type slijpmeter (gefabriceerd door Nippon Filcon Co.) onder de volgende omstandigheden.

Gebruikte rollen	keramisch materiaal
Aantal omwentelingen van de rollen	1500 tpm
Contacthoek	111°
Afmeting van proefstuk	40 x 140 mm
Gewicht van proefstuk	ongeveer 2 g
40 Materiaal van proefstuk	een kunststofdraad
Gewicht	850 g
Concentratie van vaste component	2%
Tijd voor de meting	180 minuten
Uitdrukking van het resultaat	vermindering van gewicht (mg)

(10) Opbrengst.

Het gewicht van het gevormde SiO_2 (gebrand bij 860°C) wordt gedeeld door de gehele hoeveelheid SiO_2 in het natriumsilicaat toegepast in de reactie en men vindt de opbrengst met de volgende vergelijking:

50 Opbrengst (%) = (gewicht (g) gevormd SiO_2 /onder (g) van het totaal omgezette SiO_2) x 100

(Voorbeeld I)

In een 2-liter roestvrijstalen beker werden 471 g van een oplossing van natriumsilicaat nr. 3 (die 22,3% SiO_2 component en 7,0% Na_2O component bevatte) (7% SiO_2 concentratie in de totale oplossing) en 327 ml

55 zuiver water ingevoerd. Het mengsel werd daarna in een constante-temperatuurbad ingesteld bij 20°C ingevoerd, gevolgd door de toevoeging van 300 g van een waterige acrylamide polymerooplossing (ongeveer 10%-s waterige oplossing, gemiddeld molecuulgewicht 500.000) onder zodanig roeren dat het

(Voorbeelden II en III)

Er werden fijne granulaire en bolvormige silicapoeders op dezelfde wijze als in figuur 1 gesynthetiseerd, met uitzondering dat de waterige acrylamide polymeeroplossing in hoeveelheden van 14% en 50% berekend als anhydride met betrekking tot SiO_2 werd toegevoegd, terwijl zuiver water in zodanige hoeveelheden

5 daaraan werd toegevoegd dat de totale hoeveelheid 1500 g was.

Tabel B toont de eigenschappen van deze poeders.

TABEL B

10		Voor- beeld II	Voor- beeld III	Voor- beeld IV	Voor- beeld V	Voor- beeld VI	Vgl. Vb. VIII
	Schijnbaar soortelijk gewicht (g/ml)	0,29	0,27	0,36	0,26	0,18	0,56
15	Olie-absorberende hoeveelheid (ml/100g)	199	180	170	202	220	
	Soort.oppervl. (m^2/g)	650	590	680	564	390	
	Poriënvolume (ml/g)	0,90	0,86	1,02	0,83	1,05	
	Opbrengst (%)	72,6	79,3	71,5	83,6	86,7	12,1
20	Korrelafmeting						
	Gem. Korrelafm. (μ)	2,89	2,78	4,32	2,02	1,78	4,82
	D_{25}/D_{75}	1,46	1,52	1,48	1,42	1,53	3,88
	SEM korrelafm. (μm)	2-3	2-3	3-4	1-2	1-1,5	amorf
	Ware bolvormigheid	93	94	97	91	93	—
25	Brekingsindex	1,464	1,470	1,462	1,473	1,461	
	Chem.samenst. (%)						
	Ig-verlies	6,4	6,8	5,9	7,1	6,2	
	SiO_2	92,8	91,8	93,6	91,9	92,8	
	Al_2O_3	0,12	0,14	0,10	0,11	0,13	
30	Na_2	0,51	0,61	0,28	0,63	0,37	
	Filtereigenschappen	zeer goed	zeer goed	zeer goed	zeer goed	zeer goed	zeer slecht
	Opmerkingen						droog product is een harde gel
35							

(Voorbeelden IV tot VI)

40 Er werden fijne granulaire en bolvormige silicapoeders op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat de temperatuur van het staan op 2°C, 40°C en 80°C werd ingesteld.

Tabel B toont de eigenschappen van deze poeders, terwijl Figuur 5 een SEM foto van het bij 2°C gesynthetiseerde poeder is.

(Voorbeeld VII)

Er werd een fijn granulair en bolvormig silicapoeder op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat de temperatuur van het staan op 2°C werd ingesteld, de waterige oplossing van acrylamide polymeer in een hoeveelheid van 10% berekend als het anhydride met betrekking tot SiO_2 werd toegevoegd, de tijd van het staan 48 uur was en zuiver water in een zodanige hoeveelheid werd toegevoegd dat de totale hoeveelheid 1500 g was.

Tabel C toont de eigenschappen van dit poeder.

(Voorbeelden VIII en IX)

55 Er werden fijne granulaire bolvormige silicapoeders op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat de hoeveelheid natriumsilicaat in 370 g (5,5% van SiO_2 concentratie) en in 269 g (4% van SiO_2 concentratie) werd gewijzigd en zuiver water in zodanige hoeveelheden werden toegevoegd dat de totale hoeveelheid 1500 g was.

Tabel C toont de eigenschappen van deze poeders.

(Voorbeeld X)

- 5 Er werd een fijn granulair en bolvormig silicapoeder op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd met uitzondering dat natriumsilicaat (24,0% SiO_2 component en 9,9% Na_2O component) in een hoeveelheid van 438 g werd toegevoegd, 7%'s zwavelzuur in een hoeveelheid van 540 g werd toegevoegd en zuiver water in zodanige hoeveelheden werd toegevoegd dat de totale hoeveelheid 1500 g was.

Tabel C toont de eigenschappen van dit poeder.

10

(Voorbeelden XI en XII)

Er werden fijne granulaire bolvormige silicapoeders op dezelfde wijze in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat waterige oplossingen van polyacrylamiden met molecuulgewichten van respectievelijk 300.000 en 1.200.000 werden toegepast en met een gehalte van anionen van 0,3 mol%.

15

(Voorbeeld XIII)

Er werd een fijn granulair bolvormig silicapoeder op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat een mengzuur (286 g 7%'s zwavelzuur + 86 g 7%'s chloorzuur) in plaats van 7%'s zwavelzuur werd toegepast en zuiver water in een zodanige hoeveelheid werd toegevoegd dat de totale

20 hoeveelheid 1500 g was.

Tabel C toont de eigenschappen van dit poeder.

TABEL C

25		Voor- beeld VII	Voor- beeld VIII	Voor- beeld IX	Voor- beeld X	Voor- beeld XI	Voor- beeld XII	Voor- beeld XIII
30	Schijnbaar soortelijk gewicht (g/ml)	0,38	0,29	0,32	0,27	0,35	0,30	0,24
	Olie-absorberende hoeveelheid (ml/100g)	142	191	188	213	168	195	225
	Soort.oppervl. (m^2/g)	573	683	542	486	577	490	580
35	Poriënvolume (ml/g)	0,88	0,96	0,79	0,82	0,76	1,01	0,92
	Opbrengst (%)	75,2	71,8	72,8	75,8	81,6	83,4	87,3
	Korrelafmeting							
	Gem. Korrelafm. (μ)	10,79	2,89	3,21	2,44	3,45	2,77	2,58
	D_{25}/D_{75}	1,77	1,68	1,71	1,62	1,51	1,46	1,60
40	SEM korrelafm. (μm)	8-12	1-2	1,5-2,5	1-2	2-3	2-3	2-3
	Brekkingsindex	1,462	1,466	1,463	1,470	1,467	1,462	1,466
	Chem.samenst. (%)							
	Ig-verlies	5,8				6,5	5,8	
	SiO_2	93,3				92,7	93,0	
45	Al_2O_3	—				0,16	0,12	
	Na_2O	0,54				0,32	0,52	
	Filtereigenschappen	zeer goed	zeer goed	goed	goed	zeer goed	goed	goed
50	Opmerkingen							

(Voorbeeld XIV)

Er werd een fijn granulair en bolvormig silicapoeder op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat 10,5 g NaCl in 7%'s zwavelzuur werd toegevoegd.

- 55 Tabel D toont de eigenschappen van dit poeder en Figuur 6 een SEM foto van dit poeder.

(Voorbeeld XV)

Er werd een fijn granulair en bolvormig silicapoeder op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat 21 g Na_2CO_3 in het natriumsilicaat werd toegevoegd.

Tabel D toont de eigenschappen van dit poeder.

5

(Voorbeelden XVI en XVII)

Er werd zuiver water in een hoeveelheid van 500 ml aan 500 g bolvormige silicahydrogels bereid volgens Voorbeelden I en V toegevoegd. De mengsels werden in kleine drukvaten met een inhoud van ongeveer 1 liter ingevoerd en aan een hydrotherme behandeling bij 150°C gedurende 2 uur onder roeren onderworpen.

10 Tabel D toont de eigenschappen van deze poeders en Figuur 7 is een SEM foto van Voorbeeld XVII.

TABEL D

	Voorbeeld XIV	Voorbeeld XV	Voorbeeld XVI	Voorbeeld XVI
15				
Schijnbaar soortelijk gewicht (g/ml)	0,38	0,28	0,19	0,17
Olie-absorberende hoeveelheid (ml/100g)	146	188	210	204
20 Soort.oppervl. (m^2g)	620	650	152	170
Poriënvolume (ml/g)	0,79	0,98	0,32	0,38
Opbrengst (%)	93,8	90,4	—	—
Korrelafmeting				
25 Gem. Korrelafm. (μ)	4,56	3,32	3,11	2,13
D_{25}/D_{75}	1,48	1,45	1,43	1,50
SEM korrelafm. (μm)	3-4	2-3	2-3	1-2
Ware bolvormigheid	94	92	91	91
Brekingsindex	1,462	1,460	1,461	1,463
30 Chem.samenst. (%)				
Ig-verlies	6,8	6,0		
SiO_2	92,8	93,1		
Al_2O_3	—	—		
Na_2O	0,20	0,42		
35 Filtereigenschappen	zeer goed	goed	goed	goed
Opmerkingen				

(Vergelijkende Voorbeelden I-VII)

40 Er werden op dezelfde wijze als in Voorbeeld I silicagranules bereid, maar onder toevoeging van een oplossing van 4% natriumalginaat (Vergelijkend Voorbeeld I), een oplossing van 5% zetmeel (MS-4600 geproduceerd door Nippon Shokuhin Kako) (Vergelijkend Voorbeeld II), een oplossing van 5% gelatine (Vergelijkend Voorbeeld III), een oplossing van 3% CMC (Vergelijkend Voorbeeld IV), een oplossing van 4% PVA (PVA-117 geproduceerd door Kurare Co.) (Vergelijkend Voorbeeld V), een oplossing van een polyethyleenglycol nr. 400 (geproduceerd door Wako Junyaku):water = 1:3 (Vergelijkend Voorbeeld VI) en een oplossing van 1% van een polyamide-type hoog-moleculair coagulatiemiddel (MW – 8.000.000) (Vergelijkend Voorbeeld VII) in plaats van de toevoeging van de waterige oplossing van polyacrylamide van Voorbeeld I, zonder neutralisatie met een zuur tot stand te brengen, maar de granules te wassen met verdund zuur en ze herhaaldelijk met heet water te wassen.

50 Het resultaat was dat ze alle zeer slechte filtratie-eigenschappen vertoonden en er geen bolvormige granules met uniforme vormen werden verkregen.

Tabel A toont de eigenschappen van deze poeders en Figuren 8, 9 en 10 zijn SEM foto's van Vergelijkende Voorbeelden I, II en III.

(Vergelijkend Voorbeeld VIII)

Het silicapoeder werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd, met uitzondering dat de waterige oplossing van acrylamide polymeer in een hoeveelheid van 3% berekend als het anhydride met

betrekking tot de SiO_2 component werd toegevoegd en zuiver water in een zodanige hoeveelheid werd toegevoegd dat de totale hoeveelheid 1500 g was. Men verkreeg echter geen bolvormige granules met uniforme vormen en de opbrengst was zeer klein.

Tabel B toont de eigenschappen van de poeder.

5

(Vergelijkende Voorbeelden IX en X)

De procedure van Voorbeeld I werd herhaald, maar onder toepassing van het natriumsilicaat in een hoeveelheid van 673 g (10% SiO_2 concentratie) en in een hoeveelheid van 135 g (2% SiO_2 concentratie), waarbij zuiver water in zodanige hoeveelheden werd toegevoegd dat de totale hoeveelheden 1500 g

- 10 werden. Na instelling van de SiO_2 concentratie op 10%, geleerde het product en ging bij toevoeging van zwavelzuur coaguleren. Bij instelling van de SiO_2 concentratie op 2% was het product, zelfs niet nadat 48 uur waren gepasseerd, geleerd en was het verkregen poeder glasachtig en hard.

(Vergelijkend Voorbeeld XI)

- 15 Silicapoeder werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld I gesynthetiseerd met uitzondering dat 7% zwavelzuur in een hoeveelheid van 600 g werd toegevoegd en zuiver water in een zodanige hoeveelheid werd toegevoegd dat de gehele hoeveelheid 1500 g werd. Het product geleerde voordat het zwavelzuur werd toegevoegd (pH viel tot 10,11) en men verkreeg geen bolvormig silica met uniforme vormen.

- 20 *(Vergelijkend Voorbeeld XII)*

De reactie werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld I uitgevoerd, maar onder toevoeging van 7% zwavelzuur in een hoeveelheid van 200 g en het toevoegen van een zodanige hoeveelheid zuiver water dat de totale hoeveelheid 1500 g werd. Het product geleerde echter niet, zelfs niet nadat 48 uur waren gepasseerd. De pH was 11,22 op het moment dat de toevoeging van zwavelzuur werd gestaakt.

25

(Vergelijkend Voorbeeld XIII)

De reactie werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld I uitgevoerd, maar onder toepassing van een polyacrylamide met een molecuulgewicht van 8.000.000 bij een concentratie van 1%, waarbij een zodanige hoeveelheid zuiver water werd toegevoegd dat de totale hoeveelheid 1500 g werd. Het product kon echter niet door

- 30 filtratie worden geïsoleerd en men verkreeg geen bolvormige granules met uniforme vormen.

(Bereiding van voorloper 1)

In een 15-liter roestvrijstalen houder werden 3,2 kg natriumsilicaat nr. 3 (dat 21,9% SiO_2 component en 7,1% Na_2O component bevatte) (7% SiO_2 concentratie in de gehele oplossing) en 2,2 kg zuiver water

- 35 ingevoerd. Het mengsel werd daarna in een bad met constante temperatuur ingesteld op 15°C ingevoerd, gevolgd door de toevoeging van 2,1 kg van een waterige acrylamide polymerooplossing (ongeveer 10% waterige oplossing, gemiddeld molecuulgewicht 500.000) (30% berekend als polyacrylamideanhydride met betrekking tot SiO_2) onder mild roeren met een sterke roerder, zodat het mengsel voldoende werd gedispergeerd.
- 40 Daarna werd daaraan 2,5 kg 5% 's zwavelzuur ingesteld bij 15°C toegevoegd (de pH was na beëindiging van de toevoeging 10,8). Nadat de toevoeging was beëindigd, werd het roeren gestaakt en liet men het mengsel gedurende 12 uur staan. Het mengsel werd daarna gefiltreerd en de verkregen silicaatkoek werd opnieuw in zuiver water gedispergeerd en daarna werd 5% zwavelzuur toegevoegd totdat de pH 2,0 had bereikt.
- 45 Nadat de pH bijna was gestabiliseerd tot 2,0, werd het mengsel gedurende 2 uur geroerd en daarna gefiltreerd en met water gewassen. Verder werd de koek opnieuw verpulpt ter bereiding van een suspensie van bolvormige silicagranules met een concentratie van 15%.

(Monster 1-1)

- 50 De koek werd daarna bij 110°C gedroogd en in een monstermolen verpulverd en men verkreeg een poreus en bolvormig silicapoeder met een korrelafmeting van ongeveer 2 tot 3 μm (monster 1-2).

Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder, terwijl Figuur 16 een elektronenmicroscopfoto (SEM) van dit poeder is.

- 55 *(Voorbeelden XVIII-XXI)*

In een 1-liter roestvrijstalen beker werd 800 g van de suspensie van monster 1-1 ingevoerd en vervolgens werden poeders van magnesiumhydroxide (nr. 200 geproduceerd door Kamishima Kagaku) in hoeveelheden

- van 5, 10, 20 en 40% berekend als MgO met betrekking tot de vaste component van de suspensie toegevoegd, voldoende gedispergeerd en ze werden tot 98°C in een heet bad verhit. De mengsels werden daarna bij die temperatuur gedurende 8 uur behandeld, gefiltreerd, met water gewassen, bij 110°C gedroogd, verpulverd in een proefmolen en ze werden bij 400°C gedurende 1 uur gebakken en men
- 5 verkreeg poreuze en bolvormige magnesiumsilicaatpoeders.

(Voorbeeld XXII)

- In een 1-liter roestvrijstalen beker werd 120 g van het monster 1-2 ingevoerd, gevolgd door de toevoeging van zuiver water in een zodanige hoeveelheid dat men een suspensie met een concentratie van 15% en
- 10 een poeder van magnesiumhydroxide (nr. 200 geproduceerd door Kamishima Kagaku) in een hoeveelheid van 30%, berekend als MgO, met betrekking tot de vaste component van het poeder verkreeg. Nadat het mengsel voldoende was gedispergeerd, werd dit in een heet bad tot 98°C verhit en bij die temperatuur gedurende 8 uur behandeld, gefiltreerd, met water gewassen, bij 110°C gedroogd, in een proefmolen verpulverd en daarna bij 400°C gedurende 1 uur gebakken en men verkreeg een bolvormig en poreus
- 15 magnesiumsilicaatpoeder.

Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.

(Voorbeelden XXIII-XXV)

- De poeders werden op dezelfde wijze als in Voorbeeld XXII bereid, maar onder toepassing van bariumhydroxide, calciumhydroxide en strontiumhydroxide, elk in een hoeveelheid van 15% berekend als BaO, CaO, SrO in plaats van de toepassing van het magnesiumhydroxide dat volgens Voorbeeld XXII werd gebruikt. Tabel E toont de eigenschappen van deze poeders.
- 20

(Voorbeeld XXVI)

- In plaats van het magnesiumhydroxide als toegepast in Voorbeeld XXII werd zinkhydroxide in een hoeveelheid van 20%, berekend als ZnO, toegevoegd. Het mengsel werd daarna in een autoclaaf met een volume van 1 liter ingevoerd, tot 180°C verhit en gedurende 5 uur onder roeren behandeld (onder een druk van ongeveer 9 kg/cm²).
- 25

- Het wassen met water, drogen, verpulveren en bakken werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld XXII uitgevoerd en men verkreeg een bolvormig zinksilicaatpoeder. Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.
- 30

(Voorbeeld XXVII)

- Het magnesiumhydroxide werd in een hoeveelheid van 10%, berekend als MgO, toegevoegd en het zinkhydroxide werd in een hoeveelheid van 20%, berekend als ZnO, toegevoegd. Het mengsel werd daarna ingevoerd in een autoclaaf met een volume van 1 liter, tot 180°C verhit en gedurende 5 uur onder roeren behandeld (onder een druk van ongeveer 9 kg/cm²).
- 35

- Het wassen met water, drogen, verpulveren en bakken werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld XXII uitgevoerd en men verkreeg een bolvormig zinkmagnesiumsilicaatpoeder. Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.
- 40

(Vergelijkend Voorbeeld XIV)

- Er werd een magnesiumsilicaatpoeder op dezelfde wijze als volgens Voorbeeld XVIII bereid, maar onder toevoeging van poeder van magnesiumhydroxide (nr. 200 geproduceerd door Kamishima Kagaku) in een hoeveelheid van 60%, berekend als MgO, met betrekking tot de vaste component van de suspensie van monster 1-1. De granules coaguleerden echter zo opvallend, dat men geen bolvormige vormen kon handhaven.
- 45

(Bereiding van bolvormige silicagranules 2)

- In een 15-liter roestvrijstalen houder werden 3,2 kg natriumsilicaat nr. 3 (dat 21,9% SiO₂ component en 7,1% Na₂O component bevatte) (7% SiO₂ concentratie in de gehele oplossing) en 2,2 kg zuiver water ingevoerd. Het mengsel werd daarna in een bad met constante temperatuur ingesteld op 25°C ingevoerd, gevolgd door de toevoeging van 2,1 kg van een acrylamide waterige polymerooplossing (ongeveer 10% concentratie waterige oplossing, gemiddeld molecuulgewicht 1.000.000, ionisatiegraad 10%) (30% berekend als polyacrylamideanhydride met betrekking tot SiO₂) onder mild roeren met een sterke roerder, zodat het mengsel voldoende werd gedispergeerd.
- 50
- 55

Daarna werd via dezelfde procedure als in "Bereiding van bolvormige silicagranules 1" een poreus en

een bolvormig silica-granulair poeder met een korreldiameter van ongeveer 1 tot 1,5 μm (monster 2) verkregen. Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.

(Voorbeelden XXVIII en XXIX)

- 5 Er werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld XXII een bolvormig en poreus magnesiumsilicaat granulair poeder verkregen, maar onder invoering van 120 g van het monster 2 in een 1-liter roestvrijstalen beker, het in een zodanige hoeveelheid toevoegen van zuiver water dat een suspensie met een concentratie van 15% werd verkregen en het onder roeren toevoegen van de poeders van magnesiumhydroxide (nr. 200 geproduceerd door Kamishima Kagaku) in hoeveelheden van 5% en 20%, berekend als MgO , met
- 10 betrekking tot de vaste component van het poeder. Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.

(Bereiding van bolvormige silicagranules 3)

- Er werden in een 15-liter roestvrijstalen houder 3,65 kg natriumsilicaat nr. 3 (dat 21,9% SiO_2 component en 7,1% Na_2O component bevatte) (7% SiO_2 concentratie in de gehele oplossing) en 1,95 kg zuiver water
- 15 ingevoerd. Het mengsel werd daarna in een bad met constante temperatuur ingesteld op 15°C ingevoerd, gevolgd door toevoeging van 1,6 kg van een waterige acrylamide polymeeroplossing (ongeveer 10% concentratie waterige oplossing, gemiddeld molecuulgewicht 500.000, ionisatiegraad 0,5) (20% berekend als een polyacrylamideanhydride met betrekking tot SiO_2) onder mild roeren met een sterke roerder, zodat het mengsel voldoende werd gedispergeerd.
- 20 Daarna werd daaraan 2,8 kg 5%’s zwavelzuur ingesteld op 15°C toegevoegd. Na beëindiging van de toevoeging werd het roeren gestaakt en liet men het mengsel gedurende 48 uur staan. Het mengsel werd daarna gefiltreerd en de verkregen silicakoek werd opnieuw in zuiver water gedispergeerd en daarna werd 5%’s zwavelzuur toegevoegd, totdat de pH 2,0 had bereikt. Nadat de pH was gestabiliseerd tot bijna 2,0, werd het mengsel gedurende 2 uur geroerd en daarna gefiltreerd, met water gewassen, gedroogd,
- 25 verpulverd en op dezelfde als volgens "Bereiding van bolvormige silicagranules 1" gebakken, waarna men een poreus en bolvormig silica-granulair poeder met een korrelafmeting van ongeveer 8 tot ongeveer 10 μm verkreeg (monster 3).

Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.

30 *(Voorbeelden XXX en XXXI)*

- Er werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld XXII een bolvormig en poreus magnesiumsilicaat granulair poeder verkregen, maar onder invoering van 120 g van het monster 3 in een één-liter roestvrijstalen beker, het daaraan in een zodanige hoeveelheid toevoegen van zuiver water dat een suspensie van 15%’s concentratie werd verkregen en het onder roeren toevoegen van de poeders van magnesiumhydroxide (nr.
- 35 200 geproduceerd door Kamishima Kagaku) in hoeveelheden van 5% en 25%, berekend als MgO , met betrekking tot de poedervormige vaste component.

Tabel E toont de eigenschappen van deze poeders.

(Voorbeeld XXXII)

- 40 Er werd aan 50 g van het poeder verkregen volgens Voorbeeld XXVI zuiver water toegevoegd, waardoor een suspensie van bolvormige zinksilicaatgranules met een vaste- stofgehalte van 10% werd bereid.
- Vervolgens werden een aluminiumchloride-oplossing met 5% Al_2O_3 concentratie en een natronloog-oplossing met een concentratie van 4% gelijktijdig toegevoegd aan de suspensie die onder roeren tot 50°C werd verhit voor het uitvoeren van de bekledingsreactie van 8% berekend als Al_2O_3 , waarbij de pH
- 45 gedurende een periode van 1 uur op 7–9 werd gehouden. Na de reactie werd het reactieproduct gedurende 1 uur geroerd en verouderd. Daarna werd via dezelfde procedure als volgens Voorbeeld XXII een bolvormig zinksilicaatpoeder bekleed met een aluminiumverbinding verkregen.

Tabel E toont de eigenschappen van dit poeder.

TABEL E

	Monster 1-2	Voor- beeld XVIII	Voor- beeld XIX	Voor- beeld XX	Voor- beeld XXI	Voor- beeld XXII	Voor- beeld XXIII	Voor- beeld XXIV	Voor- beeld XXV
5									
Schijnbaar soortelijk gewicht (g/ml)	0,26	0,35	0,39	0,46	0,54	0,48	0,62	0,54	0,60
10 Olie- absorberende hoeveelheid (ml/100g)	198	184	170	128	109	122	86	101	80
Soort.oppervl. (m ² /g)	421	168	280	341	418	605	84	102	75
15 Poriënvolume (ml/g)	1,01	0,58	0,61	0,56	0,50	0,56	0,32	0,25	0,29
Kristalvorm volgens röntgendiffractie	amorf	amorf	amorf	fyllo- silicaat	fyllo- silicaat	fyllo- silicaat	amorf	amorf	amorf
20 Korrelafm. verdeling									
Gemid. D ₅₀ (µm)	2,86	2,56	2,70	2,88	2,86	2,90	2,86	2,74	2,66
D ₂₅ /D ₇₅	1,45	1,42	1,50	1,66	1,71	1,73	1,56	1,60	1,49
25 SEM korrelafm. (µm)	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
Ware bolvormig- heid	0,97	0,94	0,96	0,96	0,91	0,92	0,96	0,90	0,92
Bretingsindex	1,460	1,472	1,478	1,493	1,510	1,505	1,487	1,486	1,487
30 Afslijphoeveelhd (mg)	1	3	4	8	12	8	9	—	—
Chem.samenst. (%)									
Ig-verlies	5,1	4,8	5,9	7,6	5,0	6,8	—	5,8	—
35 SiO ₂	94,8	90,1	84,0	73,3	56,5	62,3	80,8	90,1	80,9
Al ₂ O ₃	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,05	—	—	0,03	—	0,03	—	—	—
MgO	—	4,9	10,1	18,9	38,4	30,8	—	—	—
40 MO	—	—	—	—	—	—	BaO 15,2	CaO 13,9	SrO 14,7
Opmerkingen	SEM (fig.6)		SEM (fig.1)						

TABEL E (vervolg)

	Voorb. XXVI	Voor- beeld XXVII	Monster 2	Voor- beeld XXVIII	Voor- beeld XXIX	Monster 3	Voor- beeld XXX	Voor- beeld XXXI	Voor- beeld XXXII
45									
50 Schijnbaar soortelijk gewicht (g/ml)	0,67	0,66	0,22	0,30	0,42	0,32	0,38	0,52	0,48

TABEL E (vervolg) (vervolg)

	Voorb. XXVI	Voor- beeld XXVII	Monster 2	Voor- beeld XXVIII	Voor- beeld XXIX	Monster 3	Voor- beeld XXX	Voor- beeld XXXI	Voor- beeld XXXII
5									
Olie- absorberende hoeveelheid	112	120	202	180	134	184	173	126	138
10 (ml/100g)									
Soort. oppervl. (m ² /g)	318	296	472	176	329	431	158	326	368
Poriënvolume (ml/g)	0,60	0,52	0,98	0,70	0,52	1,11	0,78	0,51	0,56
15 Kristalvorm volgens röntgendiffractie	amorf	fyllo- silicaat	amorf	amorf	fyllo- silicaat	amorf	amorf	fyllo- silicaat	fyllosili- caat
Korrelafm. verdeling									
20 Gemid. D ₅₀ (µm)	2,56	2,89	1,65	1,70	1,77	11,22	10,70	10,51	2,70
D ₂₅ /D ₇₅	1,66	1,72	1,62	1,66	1,70	1,52	1,48	1,70	1,89
SEM korrelafm. (µm)	2-3	2-3	1-1,5	1-1,5	1-1,5	8-10	8-10	8-10	2-3
Ware bolvormig- heid	0,94	0,88	0,92	0,92	0,88	0,93	0,94	0,88	0,85
25 Brekingsindex	1,500	1,502	1,461	1,476	1,492	1,461	1,474	1,500	1,498
Afslijphoeveelhd (mg)	8	—	2	4	7	—	—	—	—
Chem.samenst. (%)									
30 Ig-verlies	—	—	5,4	—	—	5,3	—	—	—
SiO ₂	75,8	65,8	94,5	91,1	74,3	94,3	90,0	70,1	73,2
Al ₂ O ₃	—	—	0,05	—	—	0,05	—	—	4,6
Na ₂ O	—	—	0,03	—	—	0,06	—	—	—
35 MgO	—	—	—	5,1	19,8	—	—	—	—
MO	ZnO 19,1	(MgO) 9,8 (ZnO) 18,3	—	—	—	—	MgO 4,8	MgO 25,1	ZnO 16,9
40 Opmerkingen									

TABEL F

	Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveelheid (ppm)	Troebling (%)	Contact- adhesie eigenschap	Visogen	Kras- eigenschap- pen (mtdi)
45							
	1	Voorbeeld V	500	2,7	o	1	o
	2	Voorbeeld V ¹	500	2,0	o	2	o
50	3	Voorbeeld V ²	500	2,2	o	2	o
	4	Voorbeeld XVII	500	2,5	o	2	o
	5	Voorbeeld XVII ¹	500	1,9	o	1	o
	6	Voorbeeld XVII ²	500	2,1	o	4	o
55	7	Voorbeeld XVII ³	500	2,3	o	3	o

TABEL F (vervolg)

Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveelheid (ppm)	Troebling (%)	Contact- adhesie eigenschap	Visogen	Kras- eigenschap- pen (mtdi)
5						
8	In de handel verkrijgbaar synthetisch silica ⁴	500	3,6	Δ	18	Δ

- 10
- 1) Product waarvan de oppervlakken zijn behandeld met 3% van een silaankoppelingsmiddel (A-1100 geproduceerd door Nippon Unika).
 2) Er worden 200 delen van een terpeenars (Crearon P-105 geproduceerd door Yasuhara Yushi) aan silicapoeder toegevoegd en het mengsel wordt volledig gesmolten, gekneet, gekoeld, en daarna verpulverd tot afmetingen kleiner dan 1 mm.
 3) Granulair poeder wordt met 20% erucinezuuramide bekleed.
 4) Gemengd in een hoeveelheid gelijk aan het gewicht van de silicagranules.

TABEL G

Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveelheid (ppm)	Troebling (%)	Contact- adhesie eigenschap	Visogen	Kras- eigenschap- pen (mtdi)
20						
1	Voorbeeld XX	800	2,4	○	geen	0,6
2	Voorbeeld XXVIII	800	2,2	○	2	0,3
3	Voorbeeld XXIX	800	2,0	○	geen	0,5
25	4 Voorbeeld XXIX ¹	800	1,8	○	geen	0,4
5	Voorbeeld XXIX ²	800	2,0	○	geen	0,4
6	Voorbeeld XXIX ³	800	1,8	○	geen	0,2
7	Voorbeeld XXX ⁴	800	1,9	○	geen	0,5
8	Monster 1-2	800	3,2	Δ	8	0,2
30	9 Monster 2	800	3,1	Δ	5	0,2
10	Commercieel verkrijgbaar synthetisch silica ⁵	800	5,8	X	19	1,2

- 35
- 1) Product waarvan de oppervlakken zijn behandeld met 3% van een silaankoppelingsmiddel (A-1100 geproduceerd door Nippon Unika).
 2) Granulair poeder wordt bekleed met 40% erucinezuuramide (Alflo P-10 geproduceerd door Nippon Yushi).
 3) 200 delen van een terpeenars (Crearon P-105 geproduceerd door Yasuhara Yushi) worden aan silicapoeder toegevoegd en het mengsel wordt volledig gesmolten, gekneet, gekoeld, en daarna verpulverd tot afmetingen kleiner dan 1 mm.
 4) 200 delen van een PP was (Viscol 550P geproduceerd door Sanyo Kasei) worden aan silicapoeder toegevoegd en het mengsel wordt volledig gesmolten, gekneet, gekoeld en verpulverd tot afmetingen kleiner dan 1 mm.
 5) Gemengd in een hoeveelheid gelijk aan het gewicht van het silicaatpoeder.

40

(Toepassingsvoorbeeld I)

Toepassing van een biaxiaal gestrekte polypropyleenfilm:

- 45 Aan 100 gewichtsdelen van een polypropyleenarspoeder (Hipole F657P geproduceerd door Mitsui Petrochemical Co.) werden 0,15 delen van een 2,6-ditertiair butylparacresol, 0,1 deel calciumstearaat en toevoegsels aangegeven in Tabellen F en G toegevoegd. Het mengsel werd door een supermenger gedurende 1 minuut gemengd en daarna gesmolten, gemengd en gepelletiseerd, onder toepassing van een monoaxiale extruder bij een kneedtemperatuur van 230°C.

- 50 Onder toepassing van een T-matrijs werden de pellets tot een groene film gevormd, die daarna 5 maal in verticale richting en 10 maal in zijrichting werd gestrekt via een biaxiale strekvormmachine en men verkreeg biaxiaal gestrekte films met diktes van 25 en 30 μm.

De aldus verkregen films werden aan de volgende proeven onderworpen. De resultaten zijn in Tabellen F en G opgegeven.

- Troebeling: Gemeten door toepassing van een automatische digitale troebelingsmeter, model NDH- 20D gefabriceerd door Nippon Denshoku Co. volgens JIS K-6714.
- Contactadhesie-
5 eigenschappen: Er werden twee films op elkaar gebracht en men liet ze gedurende 24 uur bij 40°C staan onder uitoefening van een belasting van 200 g/cm², waarna ze als volgt werden geëvalueerd afhankelijk van hun graad van afpelling:
 ○ wordt gemakkelijk afgepeld
 O niet zo gemakkelijk af te pellen
 Δ niet gemakkelijk af te pellen
 x zeer weinig af te pellen
- 10 Visogen: Uitdrukt als aantal punten groter dan 0,1 mm in 400 cm² van de film, waargenomen door een optische microscoop.
- Kraseigenschappen: Na 5 uur na de bereiding van de films werden twee films op elkaar gebracht en met de vingers over elkaar gewreven, waarna ze werden geëvalueerd wat betreft hun graad van gevormde krassen.
- 15 ○ bijna niet gekrast
 O in geringe mate gekrast
 Δ weinig gekrast
 x gekrast
- 20 Of de kraseigenschap vindt men uit het verschil van de troebeling vóór en na het wrijven door het uitoefenen van een belasting van 10 kg op de films met een doorsnede van 10 x 10 cm, ze drie keer over elkaar te wrijven en de troebeling te meten. (methode 2)

25

(Toepassingsvoorbeeld II)

Toepassing van een niet-gestreckte polypropyleenfilm:

- Er werden aan 100 gewichtsdelen van een polypropyleenharspoeder 0,15 deel van een 2,6-ditertiair butylparacresol, 0,1 deel calciumstearaat en toevoegsels volgens Tabellen H en I toegevoegd. Het mengsel
- 30 werd met een supermenger gedurende één minuut gemengd en gesmolten, gemengd en gepelletiseerd door toepassing van een monoaxiale extruder bij een kneedtemperatuur van 230°C. Door toepassing van een T-matrijs werden de pellets bij dezelfde temperatuur tot niet-gestreckte films met dikten van 25 tot 30 µm gevormd.

- De aldus verkregen films werden op dezelfde wijze als in Toepassingsvoorbeeld I geëvalueerd. De
- 35 resultaten worden opgegeven in Tabellen H en I.

TABEL H

	Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveelheid (ppm)	Troebeling (%)	Contact- adhesie eigenschap	Visogen	Kras- eigenschap- pen (mtdi)
40	1	Voorbeeld I	1400	2,1	○	2	○
	2	Voorbeeld I ¹	1400	2,0	○	4	○
45	3	Voorbeeld I ²	1400	2,0	○	2	○
	4	Voorbeeld IV	1400	1,9	○	1	○
	5	Voorbeeld XVI	1400	2,1	○	3	○
	6	Voorbeeld XVI ¹	1400	1,8	○	5	○
	7	Voorbeeld XVI ³	1400	2,0	○	3	Δ
50	8	Voorbeeld 16 ⁴	1400	2,3	○	4	○
	9	Commercieel verkrijgbaar synthetisch silica ⁵	1400	3,2	x	20	Δ

55

1) Product waarvan de oppervlakken zijn behandeld met 2% van een silaankoppelingsmiddel (A-1100 geproduceerd door Nippon Unika).

2) 100 delen van een terpeenars (Crearon P-105 geproduceerd door Yasuhara Yushi) worden aan een silica-poeder toegevoegd en het mengsel wordt volledig gesmolten, gekneet, gekoeld, en daarna verpulverd tot afmetingen kleiner dan 1 mm.

- 3) Granulair silicapoeder wordt bekleed met 10% erucinezuuramide.
 4) Silicagranules worden met 15% hydrotalciet bekleed.
 5) Gemengd in een hoeveelheid gelijk aan het gewicht van de silicagranules.

TABEL I

5	Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveelheid (ppm)	Troebling (%)	Contactadhesie eigenschap	Visogen
10	1	Voorbeeld XIX	2.000	3,2	○	geen
	2	Voorbeeld XIX ¹	2.000	2,6	○	geen
	3	Voorbeeld XIX ²	2.000	2,4	○	1
	4	Voorbeeld XIX ³	2.000	3,1	○	2
	5	Voorbeeld XXX	2.000	3,0	○	geen
15	6	Monster 1-2	2.000	4,8	X	14
	7	Commercieel verkrijgbaar synthetisch silica ⁴	2.000	5,1	X	24

- 20 1) Product waarvan de oppervlakken zijn behandeld met 2% van een silaankoppelingsmiddel (A-1100 geproduceerd door Nippon Unika).
 2) Granulair poeder wordt bekleed met 40% erucinezuuramide (Alflo P-10 geproduceerd door Nippon Yushi).
 3) Granules worden met 15% hydrotalciet bekleed.
 4) Gemengd in een hoeveelheid gelijk aan het gewicht van het silicaatpoeder.

(Toepassingsvoorbeeld III)

25 Toepassing van een polyethyleenfilm:

Monsters, als aangegeven in Tabellen J en K, werden aan een mengsel van een lineaire lage-dichtheid polyethyleen met een MI van 1,3/10 minuten en een dichtheid van 0,92 en een lage-dichtheid polyethyleen met een MI van 1,1/10 minuten en een dichtheid van 0,93 toegevoegd, en de mengsels werden gesmolten, gemengd en gepelletiseerd met een extruder bij een temperatuur van 180°C.

- 30 De pellets werden daarna naar een extruder gevoerd, door opblazen gevormd tot films met een dikte van 30 µm. De aldus verkregen films werden op dezelfde wijze als in Toepassingsvoorbeeld I geëvalueerd. De resultaten worden in Tabellen J en K aangegeven.

TABEL J

35	Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveel- heid (%)	Troebe- ling (%)	Contact- adhesie eigen- schap	Glans	Visogen	Kras- eigen- schappen (mtdi)
40	2	Voorbeeld I	0,30	4,7	○	126	2	○
	3	Voorbeeld I ¹	0,30	4,9	○	112	5	○
	4	Voorbeeld I ²	0,30	5,0	○	110	4	○
	5	Voorbeeld I ³	0,30	4,1	○	127	6	○
45	6	Voorbeeld I ⁴	0,30	3,7	○	130	2	○
	7	Voorbeeld IV	0,25	4,6	○	122	3	○
	8	Voorbeeld XVI	0,30	4,9	○	120	5	○
	9	Voorbeeld 16 ⁴	0,30	4,1	○	128	4	○
50	13	Synthetisch zeoliet	0,30	5,2	Δ	107	18	Δ

* Bevat 0,08% calciumstearaat en 0,08% erucinezuuramide.

- 1) In de handel verkrijgbaar talk (gemiddelde korreldiameter 3,4 µ) wordt in een hoeveelheid van 15% toegevoegd.
 2) In de handel verkrijgbaar diatomeeënaarde (gemiddelde korreldiameter 3,7 µ) wordt in een hoeveelheid van 15% toegevoegd.
 3) Silicagranules zijn met 10% hydrotalciet bekleed.
 4) Silicagranules zijn met 10% erucinezuuramide bekleed.

- 55

TABEL K

	Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveelheid (%)	Troebling (%)	Contact- adhesie eigenschap	Glans	Visogen
5							
	1	Voorbeeld XX	0,50	4,8	o	123	geen
	2	Voorbeeld XX ¹	0,50	4,6	o	116	2
	3	Voorbeeld XX ²	0,50	5,1	o	108	3
10	4	Voorbeeld XX ³	0,50	5,4	o	109	2
	5	Voorbeeld XX ⁴	0,50	4,8	o	118	geen
	6	Voorbeeld XX ⁵	0,50	4,1	o	125	geen
	7	Voorbeeld XXII	0,50	4,7	o	120	geen
	8	Voorbeeld XXIII	0,50	4,5	o	121	geen
15	9	Monster 1-2	0,50	7,7	X	102	14
	10	Synthetische zeoliet ⁶	0,50	7,8	X	98	11

* Bevat 0,08% calciumstearaat en 0,08% erucietzuuramide.

- 20 1) In de handel verkrijgbaar talk (gemiddelde korreldiameter 3,4 μ) is in een hoeveelheid van 15% toegevoegd.
 2) In de handel verkrijgbaar diatomeeënaarde (gemiddelde korreldiameter 3,7 μ) is in een hoeveelheid van 15% toegevoegd.
 3) In de handel verkrijgbaar kaoline (gemiddelde korreldiameter 3,4 μ) is in een hoeveelheid van 15% toegevoegd.
 4) Granules bekleed met 10% hydrotalciet.
 5) Granules bekleed met 40% erucinezuuramide.
 6) Gemengd in een hoeveelheid gelijk aan het gewicht van het silicaatpoeder.

25 (Toepassingsvoorbeeld IV)

Toepassing van warmtegevoelig registratiepapier:

Oplossingen voor het vormen van warmtegevoelige registratielagen met de volgende samenstelling werden bereid door toepassing van de monsters aangegeven in Tabel L, aangebracht in een bekledingshoeveelheid van 7 g/m² op een onderlaag papier met behulp van een staafbekleder nr. 8, gedroogd in de
 30 lucht en ze werden aan een kalendertrap onder een druk van 5 kg/m[2] onderworpen ter vervaardiging van warmtegevoelige registratiepapieren.

	Kleurstofsuspensie	10 delen
	Ontwikkelaarsuspensie	20 delen
35	Sensibilisatorsuspensie	20 delen
	Binder	15 delen
	Monster	20 delen

- 40 Daarna, door toepassing van de FAX-510T van NTT, werd een proefkaart nr. 1 van de Japanese Association of Image Electronics gekopieerd voor het ontwikkelen van kleur op het warmtegevoelige registratiepapier, terwijl de kleurconcentratie werd gemeten met behulp van een densitometer FSD-103 (gefabriceerd door Fuji Photofilm Co.).

Kleurloze delen werden tevens gemeten en aangewezen als grondlaag.

- 45 Wat betreft de schuimadhesieproef werd een inktlint uit een PC-PRIOITL Japanse taal kleuren warmteoverdrachtsprinter van NEC verwijderd en werd een warmtegevoelig registratiepapier voor onderzoek in zwart geprint. Op dit moment werd de hechting van schuim aan de thermische kop waargenomen en als volgt geëvalueerd:

- geen adhesie
 50 O geringe adhesie
 Δ enige mate van adhesie
 x sterke adhesie

De resultaten waren als aangegeven in Tabel L.

TABEL L

Nr.	Mengmiddel	Kleurenconcentratie	Schuimhechting	Grondkleur
5 1	Voorbeeld VI	1,47	⊙	0,13
2	Voorbeeld XVII	1,45	⊙	0,12
3	In de handel verkrijgbaar synthetisch silica	1,45	○	0,13
10 4	Calciumcarbonaat	1,21	X	0,25

(Toepassingsvoorbeeld 5)

Toepassing voor een inkt-jetpapier:

- 15 Aan 10 g van de monsters (gedroogd bij 110°C), aangegeven in Tabel M, werden 25 g van een waterige oplossing en 15% van een polyvinylalcohol (PVA 117 van Kurare Co.) als binder en water, in een zodanige hoeveelheid dat de gehele hoeveelheid 60 g was, toegevoegd. Het mengsel werd voldoende geroerd en gedispergeerd onder toepassing van een roerder ter bereiding van bekledingsoplossingen.

- 20 De bekledingsoplossingen werden in een bekledingshoeveelheid van 10 g/m² aangebracht op een basispapier (papier voor PPC) met een basisgewicht van 45 g/m² en men verkreeg registratiepapieren.

De aldus verkregen registratiepapieren werden op een inkt-jet kleurenbeeldprinter (10-0700 gefabriceerd door Sharp Co.) geschakeld aan een huiscomputer (CP-9801 gefabriceerd door Nippon Electronic Co.) verbonden en men verkreeg gekopieerde registratiepapieren met een proefpatroon.

- 25 De beeldvlakken van de verkregen testkopiepapieren, gedrukt in vier kleuren van Zwart (IN-0011), Magenta (IN-0012), Cyaan (IN-0013) en Geel (IN-0014) werden met licht uit een ultraviolette stralinglamp (253,7 nm, GL - 15 gefabriceerd door Tokyo Shibaura Denki Co.) gedurende 4 uur bestraald, waarbij een afstand van 10 cm tussen de lamp en de proefstukken werd aangehouden. De kleurvervagingsgraden van de proefstukken werden met het blote oog vergeleken en op de volgende basis geëvalueerd. De resultaten zijn als aangegeven in Tabel M.

30

TABEL M

Nr.	Mengmiddel	Zwart	Magenta	Cyaan	Geel
35 1	Voorbeeld I	⊙	○	○	⊙
2	Voorbeeld IV	⊙	○	⊙	⊙
3	Voorbeeld XIV	⊙	○	○	⊙
4	Commercieel verkrijgbaar synthetisch silica	Δ	X	X	○
40					

⊙ Kleuren vervaagden bijna niet vergeleken met voordat ze waren bestraald en het beeld bleef scherp.

- 45 ○ Kleuren gingen enigszins vervagen vergeleken met vóór de bestraling, maar het beeld bleef nog steeds scherp.

Δ Kleuren vervaagden vergeleken met vóór het bestralen en het beeld verloor zijn scherpte.

X Kleuren gingen sterk vervagen vergeleken met vóór de bestraling.

(Toepassingsvoorbeeld VI)

- 50 Monsters, aangegeven in Tabel N werden aan een acrylurethaanverf (Deepblack) nr. 400 geproduceerd door Kanpe Co.) toegevoegd. De mengsels werden gedurende 5 minuten in een hoge-snelheid homomenger (2500 tpm) gedispergeerd en aangebracht op glazen platen onder handhaving van een filmdikte van 150 μm met behulp van een filmapplicator van 5 mil, en ze werden gemeten op hun 60-grad spiegeloppervlakreflectiefactor, gladheid en kraseigenschappen.

- 55 Wat betreft de kraseigenschappen werd de film met een muntstuk gewreven en werd de gekraste toestand waargenomen.

TABEL N

Nr.	Mengmiddel (toegevoegde hoeveelheid %)	60° Glans	Gladheid	Kraseigenschappen
5				
1	Voorbeeld I (3%)	26,8	goed	0
2	Voorbeeld IV (3%)	24,9	goed	0
3	Voorbeeld XIV (3%)	25,0	goed	0
10 4	Commercieel verkrijgbaar synthetisch silica (3%)	25,6	goed	X
15	0 bijna geen krassen Δ enigszins gekrast x aanzienlijk gekrast			
20	<i>(Toepassingsvoorbeeld VII)</i> Toepassing van een poederbasis: Een poederbasis met het volgende recept werd bereid door toepassing van het monster verkregen in Voorbeeld I.			
25	Componenten (A)			
	Mica		38 delen	
	Talk		10 delen	
30	Titaandioxide		18 delen	
	Pigment		5 delen	
	Bolvormig silica (Voorbeeld 1)		15 delen	
	Componenten (B)			
35	Squalene		5 delen	
	Lanoline		4 delen	
	Isopropylmyristaat		3 delen	
	Oppervlakte-actieve stof		1 deel	
	Parfum		geschikte hoeveelheid	
40				

Mica, talk, titaandioxide, kleurpigment en bolvormig silica van de componenten (A) werden in delen in gewicht als boven vermeld afgewogen, in een roestvrijstalen houder ingevoerd, voldoende met elkaar gemengd en door een verstuiver verpulverd.

- 45 Het mengsel werd daarna voldoende gemengd met behulp van een Henschel menger, waarna daaraan een verhit mengsel van de component (B) werd toegevoegd, gevolgd door voldoende mengen om een product te verkrijgen.

De aldus verkregen basis en een basis zonder bolvormig silica werden onderzocht door willekeurig 10 personen variërend van leeftijd van 30 tot 50 jaar te selecteren. Alle personen beweerden dat de basis, die

- 50 bolvormig silica bevatte, goed was te spreiden, glad was en een goede afwerking gaf.

(Toepassingsvoorbeeld VIII)

Films met een dikte van 30 µm werden vervaardigd door de monsters aangegeven in Tabel O op dezelfde wijze als in Toepassingsvoorbeeld III toe te voegen. Vervolgens werden de films met een afmeting van B5 55 (182 x 257 mm), waaraan de monsters waren toegevoegd, ingevoerd in een 1,8 liter glazen fles die daarna hermetisch werd gesloten.

Vervolgens werden standaardgassen (NH₃, H₂S) ingevoerd met behulp van een microspuit, zodanig dat

hun concentraties 100 dpm waren. Men liet de films bij 25°C staan en de concentraties van de restgassen werden door gaschromatografie, nadat 3 uur en 10 uur waren verlopen, gemeten om de hoeveelheden adsorptie te vinden.

Bovendien werden de volgordes van de films vergeleken door de directe functionele proef en dit werd als

5 volgt uitgedrukt:

0 bijna geen harsgeur

Δ een geringe mate van harsgeur

x sterke harsgeur

De resultaten waren als aangegeven in Tabel O.

10

TABEL O

Nr.	Mengmiddel	Meng- hoeveel- heid (%)	Troebe- ling (%)	Reductie van NH ₃ (%)		Reductie van H ₂ S (%)		
15				3 uur	10 uur	3 uur	10 uur	
1	Voorbeeld XXII	1,0	6,2	15	37	18	59	
2	Voorbeeld XXVI	1,0	6,9	18	44	31	62	
20	3	Voorbeeld XXVII	1,0	17	46	28	77	
4	Voorbeeld XXVII	3,0	8,1	29	53	42	89	
5	Voorbeeld XXXII	0,5	5,8	21	43	31	76	
6	Voorbeeld XXXII	1,0	6,9	39	71	56	94	
7	Monster 1-2	1,0	9,4	7	18	7	16	
25	8	Geen toevoeging (blanco)	0	3,8	4	12	5	15

(Toepassingsvoorbeeld IX)

30 Er werden vellen gemaakt onder toepassing van een pasta-type vinylchloridehars waaraan een azo-type schuimmiddel was toegevoegd om het gewicht te verminderen, waarvan de monsters worden aangegeven in Tabel P. De geur-invangende (desodoriserende) eigenschappen van de vellen werden door de directe functionele proef geëvalueerd. De resultaten zijn als aangegeven in Tabel P.

Vinylchloride laagmenging:

35

	delen in gewicht
Pasta-type vinylchloridehars	100
40 Triocetyltrimellitaat	70
Dimethyltin-bis(2-ethylhexylesterthioglycolaat)	2
Schuimmiddel	0,1
Zeoliet	0-10
Monsters (Tabel P)	0,01-10
45	

TABEL P

	Nr.	Naam monster	Meng- hoeveelheid (delen in gewicht)	Hoeveelheid toegevoegde zeoliet (delen in gewicht)	Geur bij het maken van het vel	Geur van vinylchloridevel
50						
	1	Voorbeeld XXVI	2,0	1,5	geen	geen
	2	Voorbeeld XXVII	2,0	2,0	geen	geen
55	3	Voorbeeld XXVII	6,0	2,0	geen	geen

TABEL P (vervolg)

5	Nr. Naam monster	Meng- hoeveelheid (delen in gewicht)	Hoeveelheid toegevoegde zeoliet (delen in gewicht)	Geur bij het maken van het vel	Geur van vinylchloridevel
4	Geen toevoeging	0	2,0	ja	een weinig

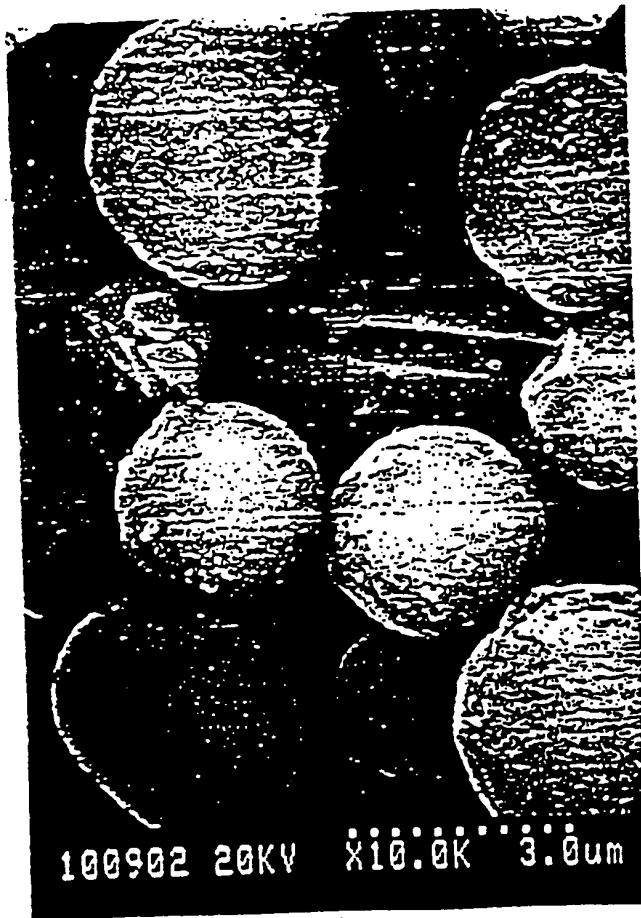
10

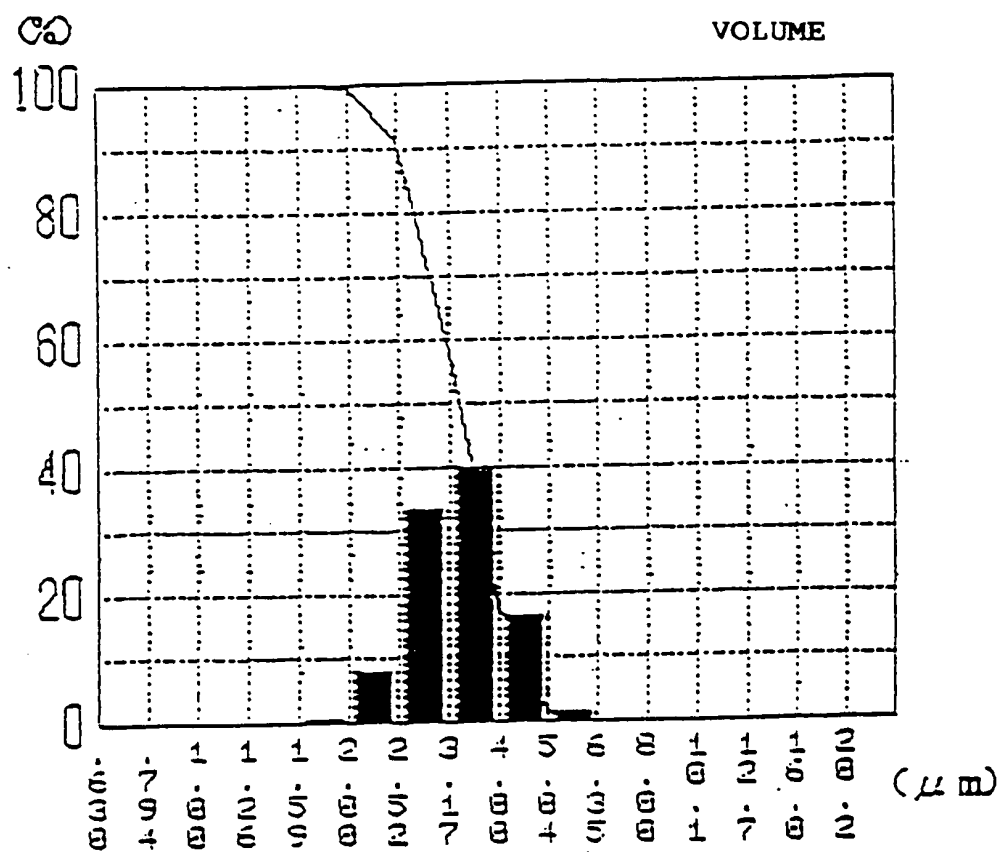
Conclusies

1. Werkwijze voor het bereiden van silica materiaal uit een waterige oplossing van alkalisilicaat in aanwezigheid van een acrylamide-type polymeer en een zuur, met het kenmerk, dat men een waterige oplossing gebruikt die 3–9 gew.% alkalisilicaat en 5–100 gew.%, gebaseerd op de hoeveelheid SiO_2 , acrylamide-type polymeer met een gemiddeld molecuulgewicht, bepaald op basis van de viscositeit, van 10.000 tot 3.000.000, bevat;
men deze waterige oplossing mengt met een zodanige hoeveelheid van een waterige oplossing van een zuur dat het mengsel gedeeltelijk geneutraliseerd wordt tot een pH van 10,2–11,2;
men het mengsel gedurende 1–50 uur bij een temperatuur van 1–100°C laat staan ter vorming van een poreus granulair bolvormig materiaal, samengesteld uit een ten dele geneutraliseerd product van het alkalisilicaat;
men vervolgens het poreuze granulaire bolvormige materiaal isoleert en men vervolgens het geïsoleerde poreuze granulaire bolvormige materiaal neutraliseert met een zuur.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het alkalisilicaat een natriumsilicaat is met de samenstelling $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, waarin m een getal van 1–4 is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het acryl-type polymeer carboxylgroepen in vrije vorm of in de vorm van een zout bevat bij een concentratie van 0,2 tot 50 mmol/100 g.
4. Werkwijze voor het bereiden van poreus silicaat materiaal, met het kenmerk dat een voorloper, samengesteld uit een granulair amorf silica materiaal van ten dele of geheel geneutraliseerd product van een alkalisilicaat verkregen door toepassing van een acrylamide-type polymeer als een coagulatie-bevorderend middel overeenkomstig een werkwijze volgens een van de conclusies 1–3, gedurende 0,5–100 uur en bij een temperatuur van 50–300°C wordt omgezet met een hydroxide of een zout van een aard-alkalimetaal of zink in een waterig oplosmiddel, waarin de SiO_2 concentratie 2–30 gew.% is en de gewichtsverhouding SiO_2 : MO tussen de 99:1 en de 50:50 bedraagt.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat het hydroxide van een aardalkalimetaal magnesiumhydroxide is.
6. Thermoplastische harsfilm verkregen door een anticontactadhesiemiddel aan een thermoplastische hars toe te voegen, met het kenmerk dat het anti-contactadhesiemiddel aanwezig is in een hoeveelheid van 0,01 tot 5 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen thermoplastische hars en het anti-contactadhesiemiddel poreuze en bolvormige silicaatgranules bereid volgens conclusie 4 of 5 omvat met een samenstelling SiO_2 : MO van 99:1 tot 50:50 (waarin M een aardalkalimetaal of zink is), uitgedrukt in gewichtsverhouding gebaseerd op het oxide, welke silicaatgranules amorphe of fijnlaminaire eigenschappen hebben als waargenomen door röntgendiffractie, alsmede onafhankelijke en onderscheiden bolvormige vormen met een ware bolvormigheid uitgedrukt door de verhouding D_S/D_L van kleine diameter D_S tot grote diameter D_L van de granules van 0,8 tot 1,0 en een korreldiameter van 0,3 tot 20 μm , waargenomen door een raster-type elektronenmicroscop.
7. Vulstof voor inkt-jet registratiepapieren of voor harsverven omvattende poreuze en bolvormige silica- of silicaat granules bereid volgens een van de conclusies 1–5, welke een silica of silicaat omvatten met een samenstelling SiO_2 : MO van 99:1 tot 50:50 (waarin M een aardalkalimetaal of zink is), uitgedrukt in gewichtsverhouding gebaseerd op oxide, welke granules verder amorphe of fijnlaminaire kristallijne eigenschappen hebben, als waargenomen door röntgendiffractie, alsmede onafhankelijke en onderscheiden bolvormige vormen met een ware bolvormigheid uitgedrukt door de verhouding D_S/D_L van kleine diameter D_S tot grote diameter D_L van de granules van 0,8 tot 1,0, een BET specifiek oppervlak van 50–800 m^2/g , een scherpte van korrelvormige afmetingsverdeling gedefinieerd door de verhouding D_{25}/D_{75} waarin D_{25} een

korreldiameter van 25% waarde op volumebasis cumulatieve korrelafmetingsverdelingskromme gemeten door de Coulter tellermethode aangeeft en D_{75} een korreldiameter van 75% waarde daarvan aangeeft, van 1,2 tot 2,0 en een brekingsindex van 1,46 tot 1,55, gemeten door de oplossingsonderdompelingsmethode.

Hierbij 19 bladen tekening





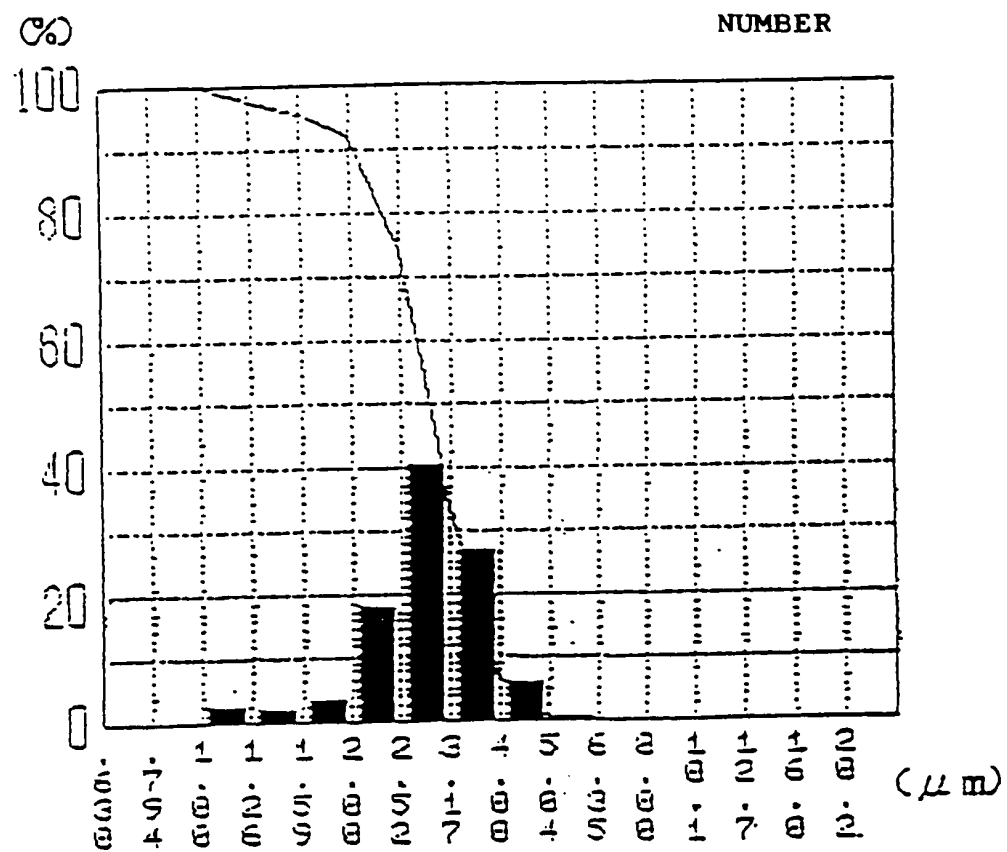
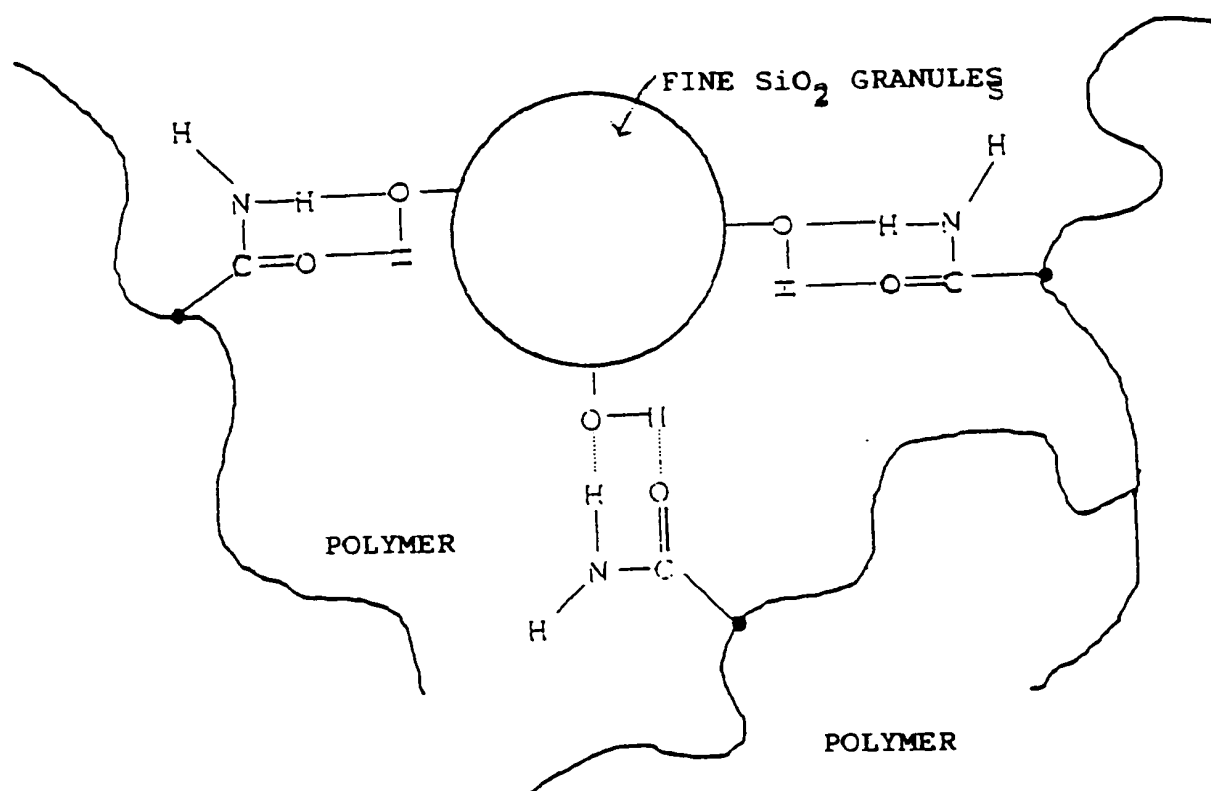
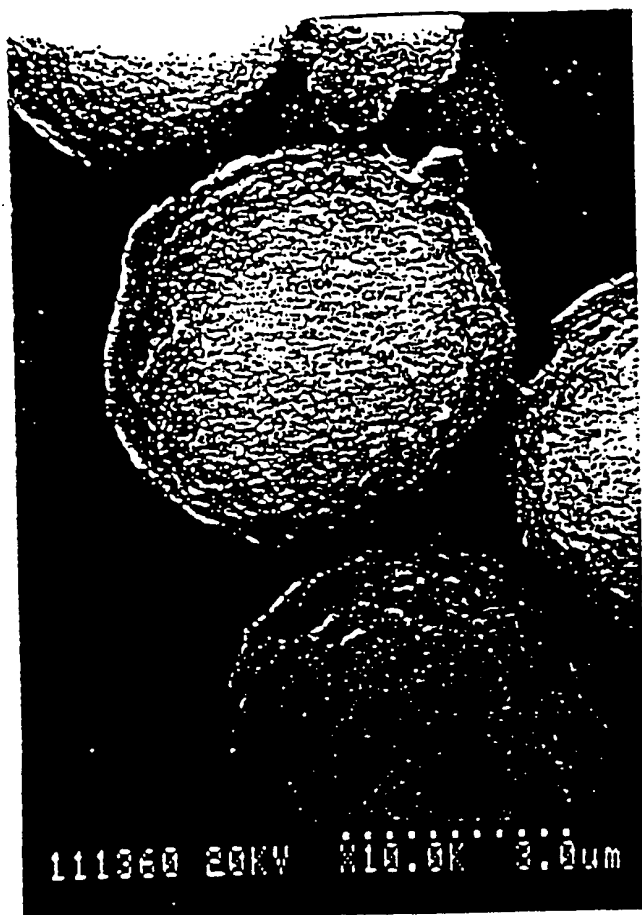
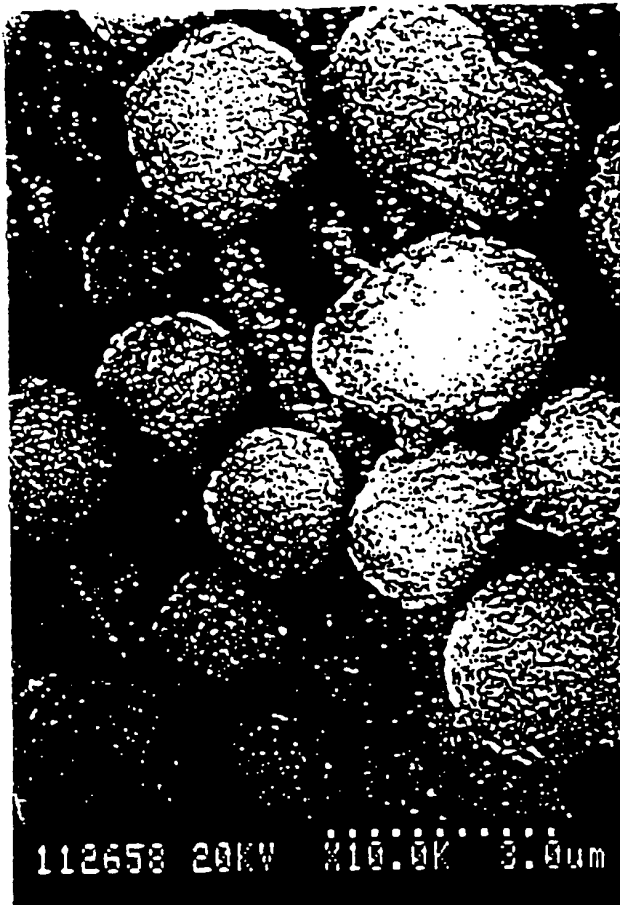


Fig. 4





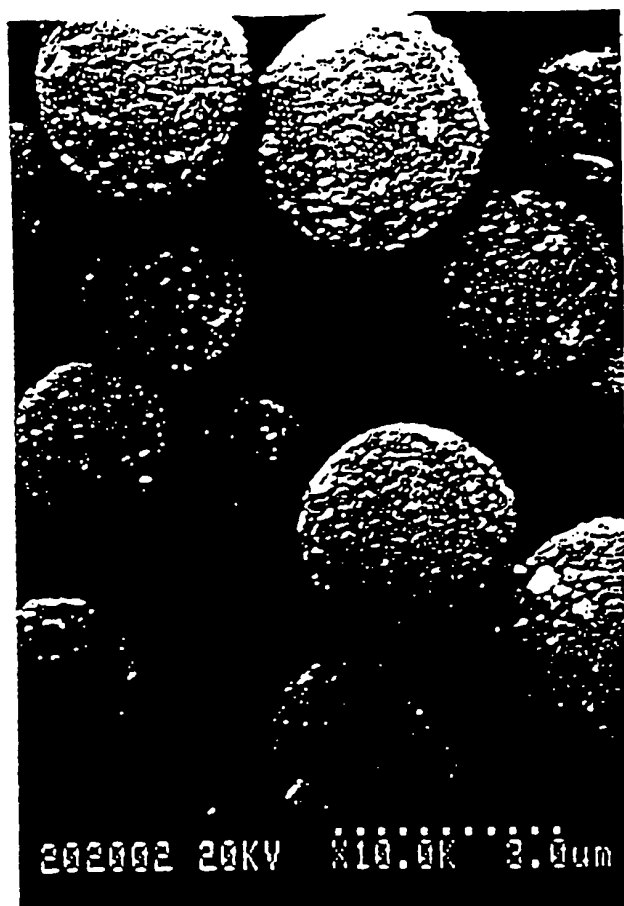


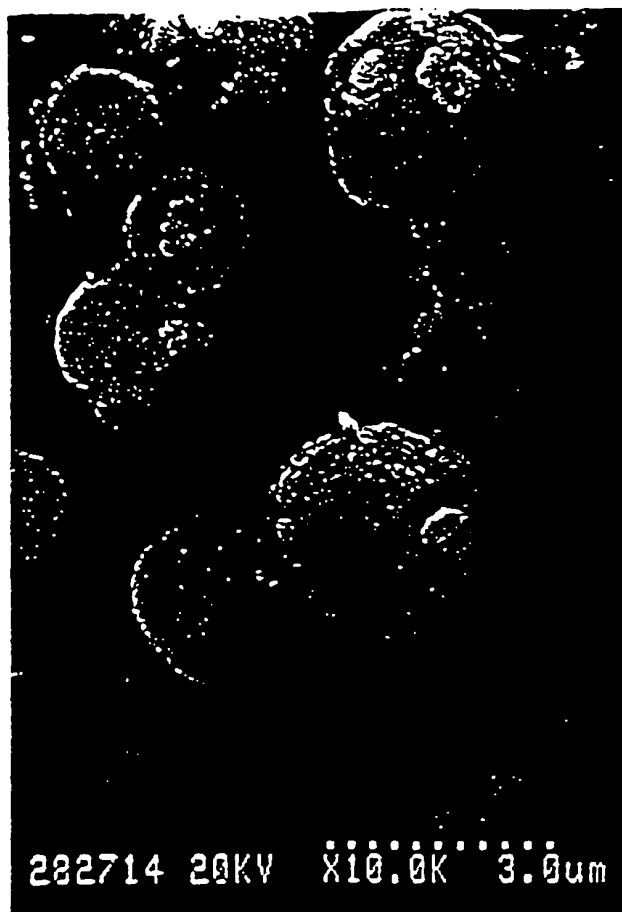












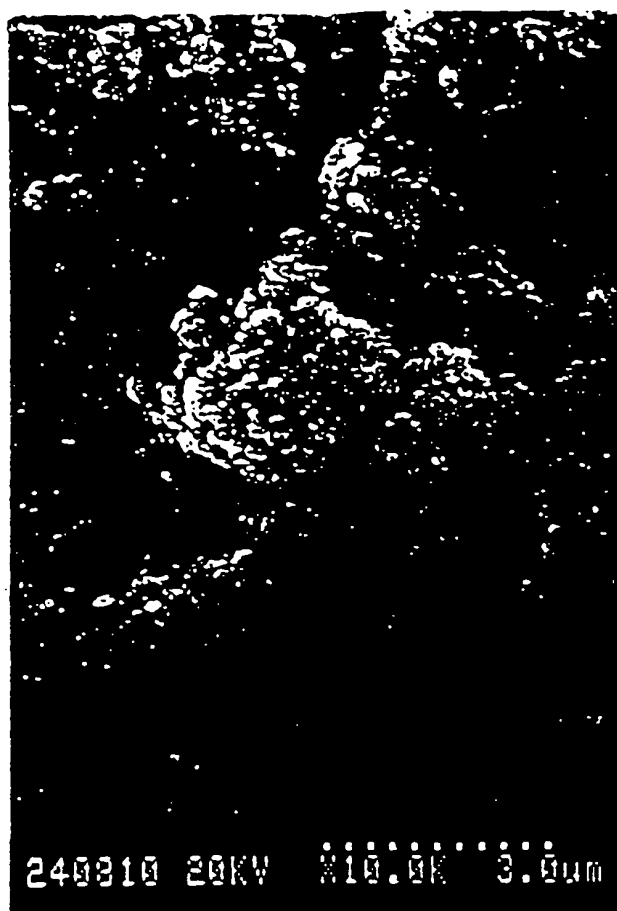


Fig. 14

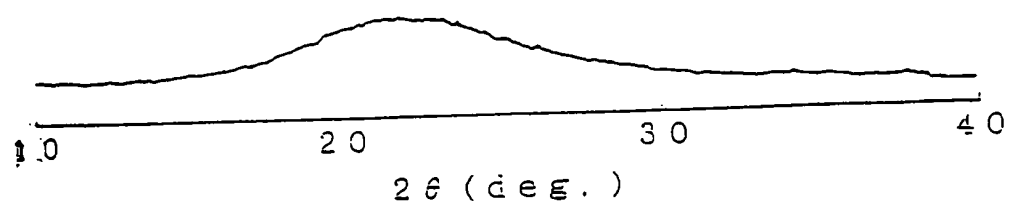


Fig. 15

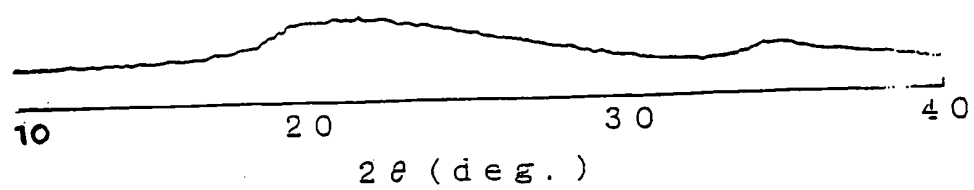


Fig. 16

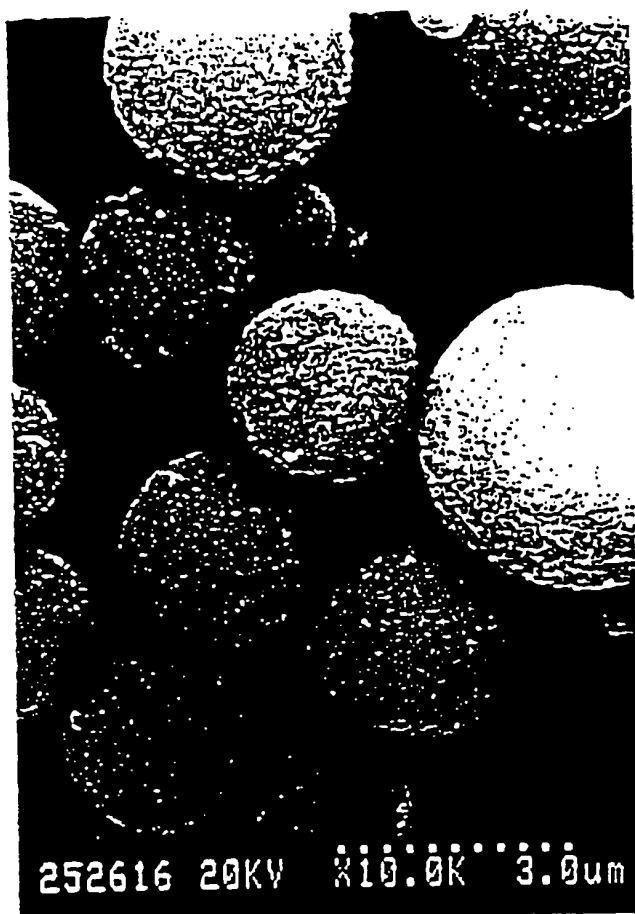


Fig. 17

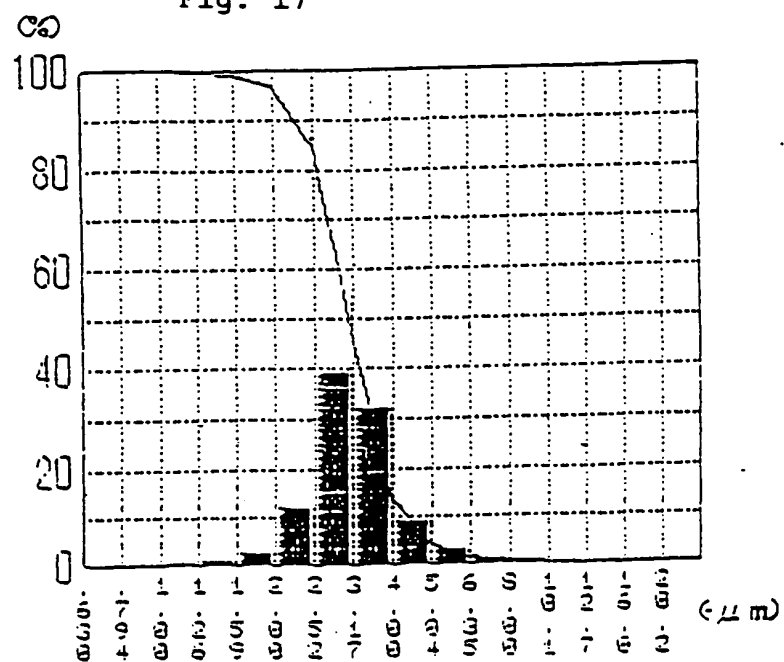


Fig. 18

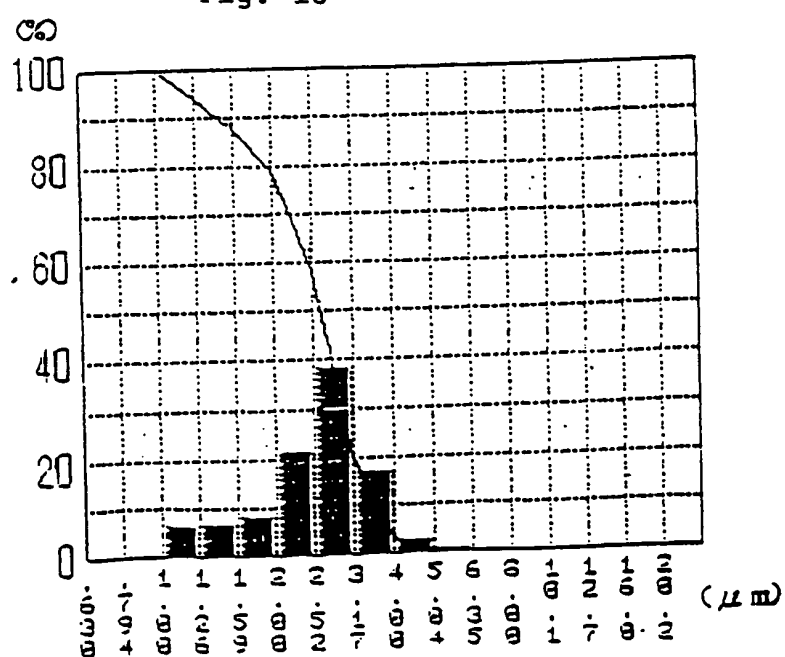


Fig. 19

REFRACTIVE INDEX

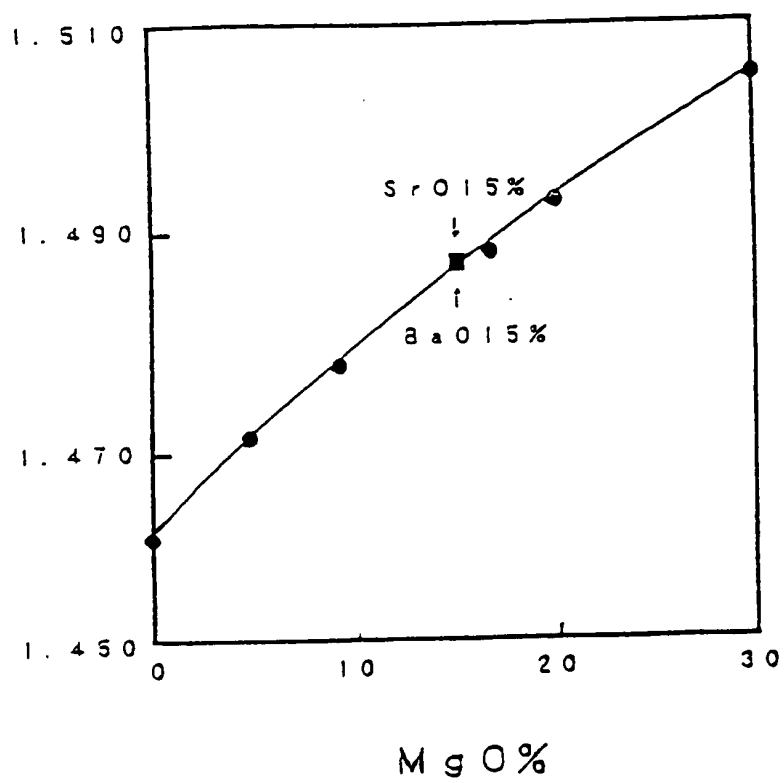


Fig. 20

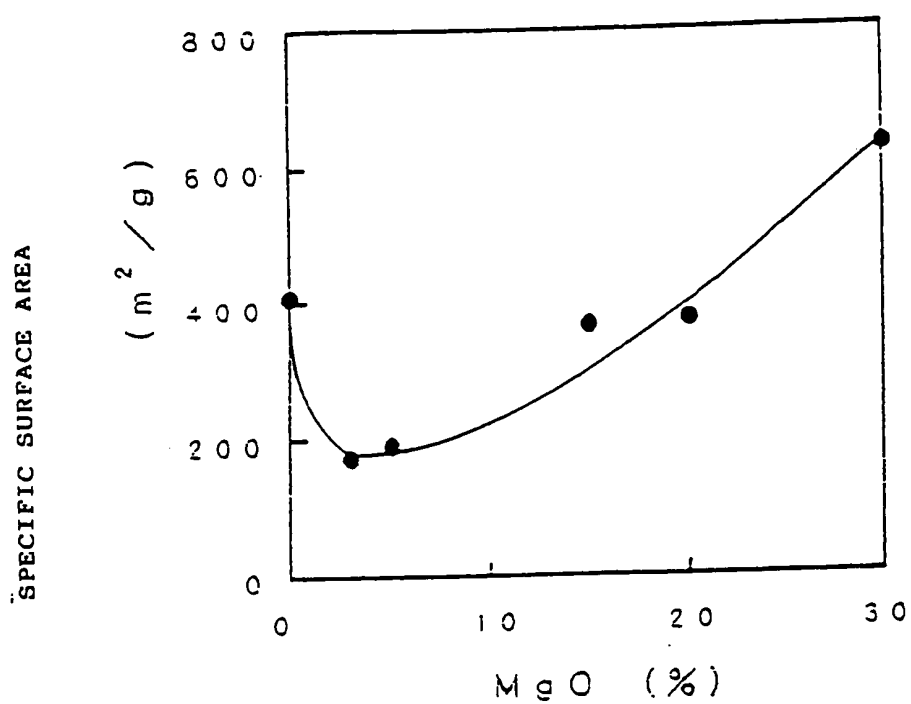


Fig. 21

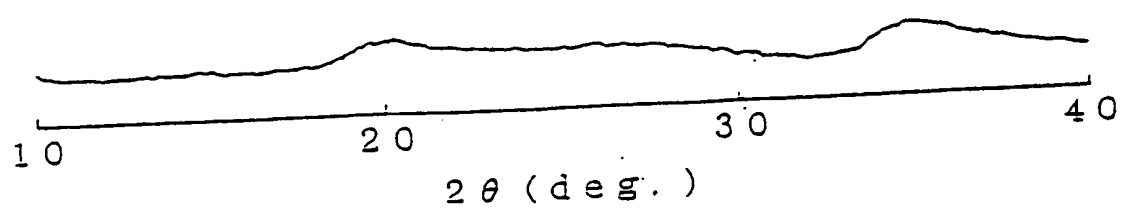


Fig. 22

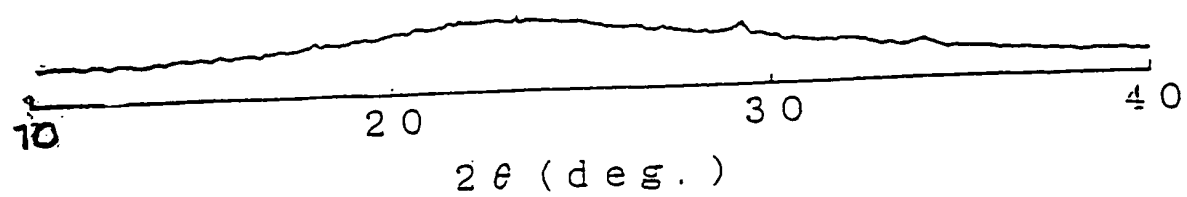


Fig. 23

