



(12) PATENTSKRIFT

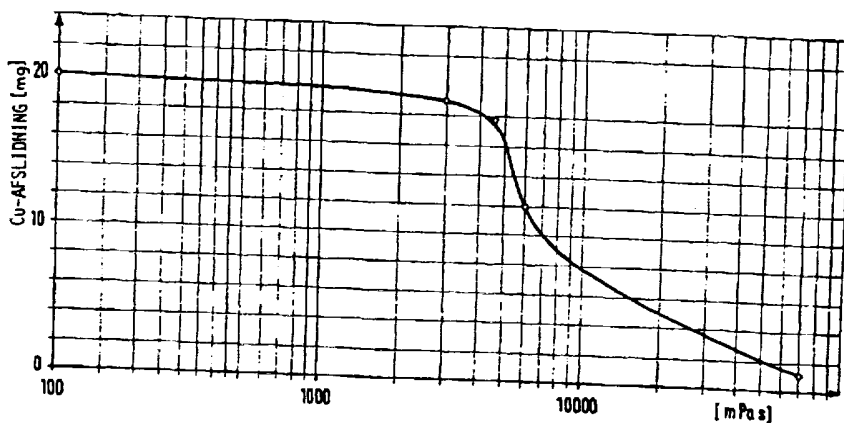
Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (51) Int.Cl⁶: A 61 K 7/16 C 01 B 33/18
- (21) Patentansøgning nr: PA 1987 05964
- (22) Indleveringsdag: 1987-11-13
- (24) Løbedag: 1987-11-13
- (41) Alm. tilgængelig: 1988-05-22
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: 1999-05-25
- (30) Prioritet: 1986-11-21 DE 3639845
- (73) Patenthaver: Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main, Tyskland
- (72) Opfinder: Dr. Helmut Reinhardt, Auf dem Stumpelrott 9, 5000 Koeln, Tyskland
Adam Becker, Weser Strasse 17, 5303 Bornheim-Hersel, Tyskland
Peter Nauroth, Germanusstrasse 8, 5047 Wesseling, Tyskland
Robert Kuhlmann, Paul-Keller-Strasse 24, 5042 Erftstadt, Tyskland
- (74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau, Høje Taastrup Boulevard 23, 2630 Tåstrup, Danmark

(54) Benævnelse: Fældningskisel syrer, fremgangsmåde til deres fremstilling og anvendelse af disse forbindelser

(57) Sammendrag:

Fremgangsmåde til fremstilling af rensende, polerende og fortykkende kisel syret til tandplejemidler, hvorved man ved kendt teknik homogent sammenblender udfældede kisel syrer af forskellig partikelstørrelse og partikeldensitet i suspensionsfasen og oparbejder blandingen ved kendt teknik ved filtrering, tørring og formaling.

Fig. 1

Opfindelsen angår fældningskisel syrer, fremgangsmåder til deres fremstilling og deres anvendelse i tandpastaer.

Syntetisk fremstillede fældningskisel syrer har i mange år spillet en stor rolle som bestanddel i tandplejemidler. De er meget rene, ugiftige og forligelige med andre komponenter i tandpastaer, som f.eks. glycerin, sorbitol, fortykningsmidler, detergenter, farve- og aromastoffer og eventuelt opløselige fluorforbindelser.

Syntetiske fældningskisel syrer fremstilles ved fældning under omrøring fra alikalisilikatopløsninger med syrer, filtrering af suspensionen, vask, tørring og formaling. Ved fældningsprocessen har man mulighed for, allerede ved påvirkning af det udflokkede materiale, på forhånd at bestemme vigtige egenskaber som partikeldiameter, partikelform, partikeldensitet, henholdsvis partikelhårdhed. Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fældningskisel syrer til tandplejemidler, som er ejendommelig ved, at man blander de ved kendt teknik udfældede fældningskisel syrer med forskellige partikelstørrelser og partikeldensiteter homogent med hinanden i suspensionsfasen, og at man på sædvanlig vis oparbejder blandingen ved filtrering, vask, tørring og formaling.

Opfindelsen angår yderligere en fældningskisel syre, der er ejendommelig ved, at den besidder følgende fysisk-kemiske karakteristika:

30 Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
Ledningsevne ved 25°C (i 4% opslæmning)	µS	400-800
pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
BET-overflade (DIN 66 231)	m ² /g	130-150
35 Stampedensitet (DIN 53 194)	g/l	100-150
Makroporevolumen D > 30 nm		

2

(ved Hg-indpresning)	ml/g	3,2-4,0
Olieoptagelse, ifølge Gardner	ml/100g	180-200
Kapacitet for vandoptagelse	%	76-79
Cu-afslidning	mg	5-14
5 RDA-afslidning		35-100
REA-afslidning		40-90
Ridser		få-meget få
Viskositet		
(i 16% glycerol-vanddispersion		
10 1:1 Spindel D med helipat)	mPas	5000-10000
Fe-indhold	ppm	240-280.

Opfindelsen angår yderligere en fremgangsmåde til fremstilling af fældningskiseltsyre med følgende fy-
 15 sisk-kemiske karakteristika:

Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
Ledningsevne ved 25°C		
(i 4% opslæmning)	μS	400-800
20 pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
BET-overflade (DIN 66 231)	m ² /g	130-150
Stampedensitet (DIN 53 194)	g/l	100-150
Makroporevolumen D > 30 nm		
(ved Hg-indpresning)	ml/g	3,2-4,0
25 Olieoptagelse, ifølge Gardner	ml/100g	180-200
Kapacitet for vandoptagelse	%	76-79
Cu-afslidning	mg	5-14
RDA-afslidning		35-100
REA-afslidning		40-90
30 Ridser		få-meget få
Viskositet		
(i 16% glycerol-vanddispersion		
1:1 Spindel D med helipat)	mPas	5000-10000
Fe-indhold	ppm	240-280.

35

der er ejendommelig ved, at man på den ene side frem-

stiller en fortykningsfældningskiselsyresuspension ved reaktion mellem en alkalisilikatopløsning og en syre under undgåelse af geldannelse, idet man til fældning af kiselsyren fra en given alkalisilikatopløsning med en koncentration på ca. 5-25 g SiO_2 pr. liter opløsning tilføjer syren og alkalisilikatopløsningen med bestemte koncentrationer og bestemte tilløbshastigheder under opretholdelse af en fældetemperatur i reaktionsblandingen på 80-90°C, at viskositeten af reaktionsblandingen i en tidsperiode, der mindst udgør 30% af den totale fældningstid, holdes ensartet lav, og pH-værdien holdes i intervallet 10-12, og tilførslen af reaktanterne afsluttes, før viskositeten efter at have gennemløbet et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten, og pH med svovlsyre er indstillet til en værdi under 7, på den anden side fremstiller en abrasivfældningskiselsyresuspension, idet man ved en oprindelig suspension af fældningskiselsyre, der er fremstillet ved fældning af kiselsyren fra en given alkalisilikatopløsning med en koncentration på ca. 5-25 g SiO_2 pr. liter opløsning ved hjælp af en syre, med bestemte koncentrationer og bestemte tilløbshastigheder under opretholdelse af en fældetemperatur i reaktionsblandingen på 80-90°C og under stadig intensiv forskydning af indholdet i fældningsprocessen, hvorunder viskositeten af reaktionsblandingen i en tidsperiode, der mindst udgør 30% af den totale fældningstid, holdes ensartet lav, og pH-værdien holdes i intervallet 10-12, og tilførslen af reaktanterne afsluttes, før viskositeten efter at have gennemløbet et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten, med svovlsyre indstiller værdien af pH til 7-9, fortynder med varmt vand til et fældningskiselsyreindhold på 10-30 g/l og et indhold af natriumsulfat på 6-20 g Na_2SO_4 /l, opvarmer til 80-90°C, og under opretholdelse af denne konstante værdi for pH

samtidigt tilføjer alkalimetalsilikatopløsning, svovlsyre og eventuelt varmt vand til opnåelse i løbet af en fældetid på 15-180 minutter af en slutkoncentration for fældningskisel-syre på 40-80 g/l, at man med svovlsyre

5 indstiller værdien af pH for suspensionen til under 7, blander de to fældningskisel-syresuspensioner med hinanden, frafiltrerer fældningskisel-syren, vasker, sprøjte-tørker og formaler den derefter i en luftstrålemølle.

Ved en foretrukken udførelsesform af fremgangsmåden

10 ifølge opfindelsen fremstiller man i det væsentlige fortykningskisel-syresuspensionen ifølge DE-AS 14 67 019. Man fremstiller i det væsentlige abrasiv-fældningskisel-syresuspensionen ifølge DE OS 31 14 493, eksempel 10.

15 Opfindelsen angår yderligere en fældningskisel-syre, der er ejendommelig ved, at den besidder følgende fysisk-kemiske karakteristika:

Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
20 Ledningsevne ved 25°C		
(i 4% opslæmning)	μS	250-400
pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
BET-overflade (DIN 66 231)	m ² /g	220-250
Stampededensitet (DIN 53 194)	g/l	80-120
25 Makroporevolumen D > 30 nm	ml/g	3,2-4,0
(ved Hg-indpresning)		
Olieoptagelse, ifølge Gardner	ml/100 g	200-220
Kapacitet for vandoptagelse	%	77-78
Cu-afslidning	mg	8-12
30 RDA-afslidning		60-80
REA-afslidning		60-90
Ridser		få
Viskositet		
(i 16% glycerol-vanddispersion		
35 1:1 Spindel D med helipat)	mPas	14000-18000
Fe-indhold	ppm	70-90.

Opfindelsen angår derudover en fremgangsmåde til fremstilling af en fældningskisesyre med følgende fysisk-kemiske karakteristika:

5	Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
	Ledningsevne ved 25°C		
	(i 4% opslæmning)	μS	250-400
	pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
	BET-overflade (DIN 66 231)	m ² /g	220-250
10	Stampedensitet (DIN 53 194)	g/l	80-120
	Makroporevolumen D > 30 nm	ml/g	3,2-4,0
	(ved Hg-indpresning)		
	Olieoptagelse, ifølge Gardner	ml/100 g	200-220
	Kapacitet for vandoptagelse	%	77-78
15	Cu-afslidning	mg	8-12
	RDA-afslidning		60-80
	REA-afslidning		60-90
	Ridser		få
	Viskositet		
20	(i 16% glycerol-vanddispersion		
	1:1 Spindel D med helipat)	mPas	14000-18000
	Fe-indhold	ppm	70-90.

som er ejendommelig ved, at man på den ene side frem-

25 stiller en abrasivfældningskisesyresuspension, idet man ved en oprindelig suspension af fældningskisesyre, der er fremstillet ved fældning af kisesyren fra en given alkalisilikatopløsning med en koncentration på ca. 5-25 g SiO₂ pr. liter opløsning ved hjælp af en sy-

30 re, med bestemte koncentrationer og bestemte tilløbshastigheder under opretholdelse af en fældetemperatur i reaktionsblandingen på 80-90°C, hvorunder viskositeten af reaktionsblandingen i en tidsperiode, der mindst udgør 30% af den samlede fældningstid, holdes ensartet

35 lav, og værdien af pH holdes i intervallet 10-12, og tilførslen af reaktanterne afsluttes, før viskositeten

- efter at have gennemløbet et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten, med svovlsyre indstiller værdien af pH til 7-9, fortynder med varmt vand til et fældningskisel-syreind-
- 5 hold på 10-30 g/l og et indhold af natriumsulfat på 6-20 g Na_2SO_4 /l, opvarmer til 80-90°C, og under opretholdelse af denne konstante værdi for pH samtidigt tilføjer svovlsyre, alkalimetalsilikatopløsning og eventuelt varmt vand til opnåelse i løbet af en fældetid på
- 10 15-180 minutter af en slutkoncentration for fældningskisel-syre på 40-80 g/l, og med svovlsyre indstiller værdien af pH for suspensionen til under 7, på den anden side fremstiller en anden suspension af fældningskisel-syre, idet man udfører fældningen i det stærkt su-
- 15 re område, fortrinsvis ved en værdi af pH på 1,5-2,5, ved samtidig tilsætning af vandglasopløsning og syreopløsning til en opløsning i vand af forbindelser, heriblandt sådanne, der danner opløselige kompleksforbindelser med jern, at man blander begge fældningski-
- 20 selsyresuspensioner med hinanden, frafiltrerer fældningskisel-syren, vasker, sprøjtetørre og derefter formaler i en luftstrålemølle. Ved en foretrukken udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstiller man i det væsentlige abrasivfældningskisel-syre-
- 25 suspensionen ifølge DE-OS 31 14 493, eksempel 10. Den anden fældningskisel-syresuspension fremstilles fortrinsvis ifølge DE-PS 12 93 138, idet man som kompleksdannere benytter de der angivne forbindelser, fortrinsvis natriumfluorid og oxalsyre.
- 30 Det har nu vist sig, at man ved sammenblanding af fældningskisel-syrer med forskellige egenskaber i suspensionsfasen tilvejebringer særlig værdifulde fældningskisel-syrer til anvendelse i tandplejemidler. Man kan fremstille egnede fældningskisel-syresuspensioner
- 35 direkte ved fældning eller ved genopslæmning af fældningskisel-syre frafiltreret i en filterpresse. Man an-

vender fortrinsvis fældningskiselsyresuspensioner, der direkte er fremstillet ved hjælp af fældning.

De ved sammenblanding ifølge opfindelsen af fældningskiselsyresuspensioner og ved filtrering, tør-
5 ring og formaling tilvejebragte fældningskiselsyrer har i tandplejemidler bedre egenskaber end tørre blandinger af de samme udgangsfældningskiselsyrer i samme mængdeforhold.

Fældningskiselsyrerne ifølge opfindelsen udviser
10 potentierende virkninger, idet der ved givne viskositets-, henholdsvis fortykningsforhold optræder en uventet høj abrasivitet, dvs. at sammenhængen mellem viskositet og abrasivitet på overraskende måde ikke forløber lineært. (Sammenlign figur 1).

15 Fældningskiselsyrerne ifølge opfindelsen lader sig fordelagtigt særlig let fremstille, når man benytter egnede volumenmålinger eller vægtmålinger ved kendt indhold af faststof til at indstille mængderne af de indgående komponenter eksakt, både ved kontinuert eller
20 chargevis drift. Den våde fremgangsmåde besidder den fordel, at der ingen støv optræder. Også afblandingsfænomener bliver herved så små som mulige. Derudover mister komponenterne ved våd sammenblanding sammenlignet med tør sammenblanding en del af deres identitet.
25 Ved sammenblandingen og formodentlig ved tørringen foregår der vekselvirkninger mellem store og små partikler, hvorved de små partikler følger sig til de store partikler eller vokser. Man må også tage forskellige former for gensidig udflokning og gennemtrængning i den
30 vandige fase i betragtning.

En første tydelig forskel mellem en tør og en våd blanding viser sig ved størrelsesfordelingen af partikler af de formalede prøver. Den tørre blanding af to fældningskiselsyrer med forskellig partikelstørrelse
35 og densitet udviser ved udmåling i en Coulter Counter 2 maxima og den tilsvarende kurve en pukkel, hvorimod

kurven for de samme fældningskiselsyrer, der er sammenblandet i samme mængdeforhold forløber fuldstændig harmonisk (sammenlign figur 2).

En yderligere ejendommelig forskel viser sig i
5 den fortykkende virkning. Fældningskiselsyren ifølge opfindelsen forhøjer viskositeten af en standardblanding af glycerin og vand betydelig mindre end den tørre blanding.

Fældningskiselsyrer med moderat fortykkende
10 virkning tillader en højere fyldningsgrad og dermed fremstilling af tandpastaer af "fyldig" karakter.

Mindre fyldige pastaer virker derimod tomme i munden, henholdsvis vandige.

Den fortykkende virkning af fældningskiselsyren
15 må vise sig fuldstændig ved indarbejdning i tandpastamassen, dvs. der må derefter ikke optræde ændringer i de rheologiske forhold af tandpastaen, der vil gøre fyldning og senere tømning af tuber og beholdere besværlig eller endog umulig.

20 Et tandplejemiddel skal i det væsentlige understøtte, henholdsvis forhøje den rensende virkning af tandbørsten, idet der opbygges en film mellem børste og tandoverfladen, der mekanisk fjerner belægningerne på tænderne.

25 Denne virkning kan man kun opnå ved et middel med abrasive egenskaber.

Ved samme REA-afslidning bør man naturligvis foretrække en fældningskiselsyre, der forårsager så få ridser som muligt.

30 Fældningskiselsyrerne ifølge opfindelsen forener på fordelagtig måde krav på stabil udvikling af viskositet med moderat størrelse og høj abrasiv- og rensende virkning, idet man undgår dybe ridser.

Målingen af abrasivitet foretages på udtrukne
35 mennesketænder på frilagt tandben (RDA-værdi) eller på emaljen (REA-værdi), idet tænderne er gjort radioakti-

ve. Man måler i begge tilfælde tilvæksten i radioaktivitet af suspensionen af tandplejemidlet til afprøvning efter en bestemt bearbejdning af prøvetænderne med børster.

- 5 Man kan i stedet for bestemme vægttabet for kobberplader ved børstning med en suspension til afprøvning. Den herved målte værdi kan imidlertid ofte ikke sammenlignes med RDA- og REA-værdier.

I speciallaboratorier kan man ved forfinede, 10 f.eks. mikroskopiske metoder, undersøge rensende og polerende virkning af tandplejemidler, idet prøver, der forårsager mange eller dybe ridser, må betragtes som uegnede. Disse undersøgelser udføres på udtrukne dyretænder eller mennesketænder.

- 15 Der kan allerede opnås et indtryk af størrelse og antal af de ridser, der forårsages af et middel, ved mikroskopisk eller stereomikroskopisk betragtning af metalplader behandlet på en bestemt måde, f.eks. som ved måling af Cu-afslidning.

20 Foruden fortykkende egenskaber og en skånende, rensende og polerende virkning, forlanger man af helbredsmæssige grunde nu om dage af en fældningskiselssyre, at den har et meget lille indhold af tungmetaller. Derudover kan et højt indhold af jern medføre misfarvning af tandpastaerne, der delvis fremstilles gennemsigtige og farvede. En pasta, der er farvet blå med indigotin kan ved indvirkning af jernholdige kiselssyrer få en grønlig misfarve.

30 Det har nu yderligere vist sig, at man ved våd sammenblanding af udvalgte kiselssyrer kan opnå meget rene produkter med især et meget lavt jernindhold.

Opfindelsen angår yderligere anvendelse af fældningskiselssyrerne ifølge opfindelsen som abrasivmiddel, henholdsvis polerende middel, i tandpastaer.

Eksempel

Man bestemmer tørstofindholdet (indholdet af fældningskiselsyre) i fældningskiselsyresuspensioner på følgende måde:

- 5 250 ml af en til 20°C afkølet fældningskiselsyresuspension filtreres på en porcelænstragt (Ø 120 mm), hvorefter man vasker filterkagen fattig på elektrolytter med 500 ml vand og tørrer filterkagen ved 105°C til konstant vægt.

10 Beregning: g udvejet mængde $\times 4$ = g tørstof/l.

Eksempel 1

Ved eksemplet fremstilles en fældningskiselsyre med fortykkende virkning, i det væsentlige ifølge DE-AS 15 14 67 019.

Fremgangsmåden er ændret ved, at man af økonomiske grunde benytter koncentreret natriumsilikatopløsning (densitet $\rho = 1,353$ g/ml) og koncentreret svovlsyre (96%). Herved opnår man et tørstofindhold på 85 g/l 20 i fældningskiselsyresuspensionen.

I en gummibeklædt fældningsbeholder på 120 l op- heder man under omrøring 73 l varmt vand og 5,25 l natriumsilikatopløsning (densitet $\rho = 1,353$ g/ml, forhold: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) til 85°C. Til denne alkaliske 25 blanding til fældning fører man i løbet af de følgende 90 minutter under omrøring og opretholdelse af temperaturen på 85°C samtidigt 16,5 l natriumsilikatopløsning (densitet $\rho = 1,353$ g/ml, forhold: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) med 11,0 l/time og 1,448 l svovlsyre (96%) med 30 0,965 l/time. Man afslutter tilsætningen af reaktanterne, før viskositeten af reaktionsblandingen efter gennemløb af et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten.

Herefter indstiller man pH-værdien af den såle- 35 des tilvejebragte fældningskiselsyresuspension med svovlsyre (96%) til 3,5, idet man i løbet af nogle mi-

nutter fører syre til med 1,25 l/time. Den på denne måde tilvejebragte fældningskisel-syresuspension har tørstofindhold på 85,0 g/l.

Den efter filtrering, vask, sprøjtetørring og
5 formaling på luftstrålemølle tilvejebragte fældningskisel-syre besidder de i tabel 1 anførte fysisk-kemiske karakteristika.

Eksempel 2

10 Eksemplet beskriver fremstilling af en abrasiv fældningskisel-syre ifølge DE-OS 31 14 493, eksempel 10, med den ændring, at den totale vandmængde forefindes i blandingen til fældning, hvorved tilførsel af vand under fældningen bortfalder og fældningstiden forlænges
15 fra 60 til 100 minutter.

I en gummibeklædt fældningsbeholder på 120 l opvarmer man under omrøring 73 l varmt vand og 5,25 g natriumsilikatopløsning (densitet $\rho = 1,353$ g/ml; forhold: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) til 85°C . Til denne alkaliske
20 blanding til fældning fører man i løbet af de følgende 90 minutter under omrøring og opretholdelse af temperaturen på 85°C samtidig 16,5 l natriumsilikatopløsning (densitet $\rho = 1,353$ g/ml; forhold: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) med 11,0 l/time og 1,448 l koncentreret svovlsyre (96%)
25 med 0,965 l/time. Man afslutter tilsætning af reaktanterne, før viskositeten af reaktionsblandingen efter gennemløb af et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten.

Man indstiller derefter pH-værdien af den således
30 des tilvejebragte fældningskisel-syresuspension ved hjælp af koncentreret svovlsyre (96%) til 8,5, idet man i løbet af adskillige minutter tilfører syre med 1,25 l/time. Den på denne måde tilvejebragte fældningskisel-syresuspension har et tørstofindhold på 85 g/l. Indholdet af Na_2SO_4 er 55 g/l.
35

Under hele fældningsperioden på 90 minutter holdes beholderindholdet under intensiv forskydning ads-

killige gange ved hjælp af en centrifugalpumpe. Nærmere angivelser om indretning af apparater, såvel som over forskydningsbetingelser, findes i DE-PS 17 67 332, især spalte 8, linie 31-68.

- 5 Den på denne måde fremstillede oprindelige suspension af fældningskiselsyre indstilles med vand til et indhold af fældningskiselsyre på 13 g/l og et indhold på 8,5 g Na_2SO_4 /l. Man opvarmer 16,06 l af denne suspension i et gummibeklædt fældningskar på 120 l un-
 10 der omrøring til 85°C. Under opretholdelse af denne temperatur og en pH-værdi på 8,5 tillæder man i løbet af 100 minutter samtidig 23,1 l vandglasopløsning (densitet $\rho = 1,353$ g/ml; forhold: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) med en hastighed på 231,0 ml/min. og 1,94 l svovlsyre
 15 (96%) med en hastighed på 19,4 ml/min. til fældningskiselsyresuspensionen. Derefter indstilles fældningskiselsyresuspensionen med svovlsyre (96%) til en pH-værdi på ca. 3,5. Den tilvejebragte fældningskiselsyresuspension har et tørstofindhold på 92,0 g/l.
 20 Den efter filtrering og vask tilvejebragte fældningskiselsyre har de i tabel 1 angivne fysisk-kemiske karakteristika.

Eksempel 3

- 25 18,5 m³ suspension af abrasivfældningskiselsyre med et fældningskiselsyreindhold på 92,0 g/l, ifølge eksempel 2, blandes med 40,0 m³ suspension af en fortykkelsesfældningskiselsyre, ifølge eksempel 1, med et fældningskiselsyreindhold på 85,0 g/l, hvilket svarer
 30 til et vægtforhold på 1:2 (beregnet på basis af fældningskiselsyreindhold).

Til brug for videreforarbejdning frafiltrerer man fældningskiselsyren i denne blanding af suspensioner ved hjælp af en filterpresse. Indholdet af fæld-
 35 ningskiselsyre i filterkagen er 24%. Den vaskede og sprøjtetørrede filterkage undergår luftstråleformaling.

Den tilvejebragte fældningskiselsyre besidder de i tabel 1 anførte fysisk-kemiske karakteristika.

Eksempel 4

5 Man blander 1,0 kg af den vaskede, tørrede og formalede fortykningsfældningskiselsyre fra eksempel 1, tørt med 2,0 kg af den på lignende måde vaskede, tørrede og formalede abrasivfældningskiselsyre fra eksempel 2, dvs. at vægtforholdet mellem de to fældningskiselsyre 10 rer er 1:2, som i eksempel 3.

Den tilvejebragte fældningskiselsyre udviser de i tabel 1 opførte fysisk-kemiske karakteristika.

Eksempel 5

15 I dette eksempel fremstilles en abrasivfældningskiselsyre efter angivelserne i DE-OS 31 14 493, punkt 4, eksempel 12, på følgende måde:

I en med omrører forsynet fældningsbeholder blander man 27,0 m³ varmt vand og 10,0 m³ fældnings-
20 kiselsyresuspension i væsentlig grad ifølge DE-AS 14 67 019, dog kun tilsat syre til pH 8,5 og med et fældningskiselsyreindhold på 85 g/l, og man opvarmer til 85°C. Til forskel fra DE-AS 14 67 019 anvender man af økonomiske grunde koncentreret natriumsilikatopløs-
25 ning (densitet = 1,353 g/ml) og koncentreret svovlsyre (96%). Dette medfører et tørstofindhold på 85 g/l i fældningskiselsyresuspensionen. Ved denne temperatur og under opretholdelse af en pH-værdi på 8,5-9 tillæder man i løbet af 80 minutter samtidig 9,6 m³ natriumsi-
30 likatopløsning (densitet ρ = 1,353 g/ml; forhold: SiO₂:Na₂O = 3,46), 0,94 m³ koncentreret svovlsyre (96%) og 20,0 m³ varmt vand.

Efter afslutning af fældningen tilsætter man koncentreret svovlsyre (96%) til suspensionen til en
35 pH-værdi på 3,5. Indholdet af fældningskiselsyre er 66,0 g/l.

14

Man blander 25,75 m³ af denne fældningskiselsyresuspension med 40,0 m³ suspension af en fortykkelseskiselsyre ifølge eksempel 1 med et indhold af fældningskiselsyre på 85,0 g/l, hvilket svarer til et vægtforhold på 1:2 (beregnet på tørstofindhold).

Til videreforarbejdning opererer man som i eksempel 3. Indholdet af kiselsyre i filterkagen er 21%.

Den tilvejebragte fældningskiselsyre opviser de 10 i tabel 1 anførte fysisk-kemiske karakteristika.

Eksempel 6

I eksemplet beskrives fremstilling af en jernfattig fældningskiselsyre ifølge eksempel 1 i D 47 633 15 (= DE-PS 12 93 138).

Man anbringer 18,5 l vand i en cylindrisk træbeholder med rumfang 30 l, der er forsynet med en bladomrører af træ (diameter 20 cm, højde 6 cm, 90 o/m). Man opvarmer vandet indirekte ved hjælp af en dampslange af syrefast stål til 85°C. Man opløser 25 g natriumfluorid og 6,25 g oxalsyre i vandet.

Nu tilføjer man under omrøring og under oprettholdelse af en pH-værdi på 2,0 i løbet af 90 minutter 5,45 l af handelsvaren natronvandglas (molforhold: 25 Na₂O:SiO₂ = 1:3,35, densitet ρ = 1,34) og 0,55 l svovlsyre (96%) fra modsatte sider af beholderen.

Den dannede suspension holdes endnu ca. 30 minutter under omrøring. Derefter frafiltrerer man på kendt måde på tragte, vasker med den dobbelte mængde vand i forhold til mængden af suspensionen, sprøjtetørret og luftstråleformaler.

Eksempel 7

Man blander 18,2 m³ suspension af abrasivkisel35 syren ifølge eksempel 2 med et fældningskiselsyreindhold på 92,0 g/l med 40,0 m³ suspension af en jernfattig fældningskiselsyre ifølge eksempel 1 i D 47 633

15

(= DE-PS 12 93 138) med et fældningskiselsyreindhold på 83,8 g/l, hvilket svarer til et vægtforhold på 1:2.

Til videreforarbejdning arbejder man som i eksempel 3. Kiselsyreindholdet i filterpressekagen andrager 23%.

Den tilvejebragte fældningskiselsyre udviser de i tabel 1 opførte fysisk-kemiske karakteristika.

10

15

20

25

30

35

	35	30	25	20	15	10	5	
	Eks. 1	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4	Eks. 5	Eks. 6	Eks. 7	
Tørringstab (DIN 53 198)	%	5	5	5	5	5	5	
Ladningsevne ved 25°C (4 % opslæmning)	μS	730	460	740	650	250	290	
pH-Værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6,3	6,9	6,3	6,4	6,1	6,5	
BET-Overflade (DIN 66 131)	m^2/g	185	40	140	145	310	235	
Stampedensitet (DIN 53 194)	g/l	80	240	130	120	80	100	
Makroporevolumen $\text{p} > 30 \text{ nm}$ (ifølge Hg-indpresningsmetode)	ml/g	3,8	1,1	3,0	3,6	3,5	2,8	
Olieoptag ifølge Gardner	$\text{ml}/100\text{g}$	280	80	184	215	195	200	
Kapacitet for vand	%	80	56	76	-	79	81	
Cu-afslidning	mg	1	20	12	13	5	9	
RDA-afslidning		23	170	80	100	35	70	
REA-afslidning		25	130	70	40	45	75	
Ridser	meget få	nange	få	mange	meget få	meget få	få	
Viskositet (i 16 % glycerin- vand-dispersion 1:1 Spindel D med Helipat)	mPas	72000	<100	6000	10800	9500	170000	16500
Fe-indhold	ppm	260	240	240	260	250	35	80

Eksempel 8

Med henblik på fremstilling af en jernfattig
fældningskiselsyre med fortykkende og rensende egenska-
ber blander man en suspension af en ifølge eksempel 1 i
5 DE-PS 12 93 138 (= D 47 633), fremstillet jernfattigt
kiselsyre med en suspension af den ifølge eksempel 2
fremstillede abrasive kiselsyre i bestemte forhold. Ta-
bel 2 viser, at jernindholdet af blandingen ved alle
10 vægtforhold er lavere end ved den tilsvarende tørre
blanding.

Tabel 2

15	<u>Blandingsforhold, vægtdele</u>		
	<u>Abrasivkiselsyre, som</u>		
	<u>beskrevet</u>	<u>2</u>	<u>1</u>
		<u>1</u>	<u>1</u>
	<u>Jernfattig kiselsyre</u>		
20	<u>ifølge eksempel 1 i D 47 633</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
	<u>Våd blanding</u>	<u>157 ppm</u>	<u>118 ppm</u>
		<u>Fe</u>	<u>Fe</u>
		<u>80 ppm</u>	<u>Fe</u>
25	<u>Tør blanding</u>	<u>168 ppm</u>	<u>137 ppm</u>
		<u>Fe</u>	<u>Fe</u>
		<u>101 ppm</u>	<u>Fe</u>

De fysisk-kemiske karakteristika, der benyttes i
denne forbindelse, bestemmes på følgende måde:

30

Tørringstab ifølge DIN 53 198.

35

Ledningsevne ved 25°C.

/4% opslæmning.

- I et bægerglas på 150 ml opvarmer man en prøve på 4,0 g med 50 ml fuldstændig afsaltet vand, og man koger 1 minut under omrøring. Derefter overføres suspensionen til en 100 ml kolbe, man afkøler og fylder op til mærket med fuldstændig afsaltet vand. Man måler den elektriske ledningsevne med kommercielt udstyr, f.eks. "Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten" (WTW), Konduktometer type LF 530, ved 25°C.

pH-værdi i 5% vandig dispersion ifølge DIN 53 200.

BET-overflade ifølge DIN 66 131.

- 15 Man gennemlufter ved 100°C en prøve med nitrogen. Den volumetriske måling gennemføres med rent nitrogen ved temperaturen af flydende nitrogen (-195,8°C).

20 Stampedensitet ifølge DIN 53 194.

Man gennemfører undersøgelsen uden forbehandling af prøven.

Makroporevolumen $D > 30$ nm.

25 Ifølge Hg-indpresningsmetode.

Man udfører målingen med Mercury Pressure Porosimeter, 200 Series, fra Fa. Carlo Erba Strumentazione.

Olieoptag ifølge Gardner-Coleman

30 Ifølge ASTM: D 1483-60

Kapacitet for vand

- Kapaciteten for vand er et udtryk for vandindholdet i filterkagen efter filtrering i filterpresse af en fældningskisel-syresuspension og udvaskning indtil ringe indhold af elektrolytter. Til bestemmelse heraf

tørres man 250 g filterpressekage til konstant vægt ved 105°C.

Beregning:

5

$$100 - \frac{\text{slutvægt} \times 100}{\text{Begyndelsesvægt}} = \% \text{ kapacitet for vand}$$

Fordeling af partikelstørrelser

10 Ifølge Coulter Counter/100 µm Kap.

Målingen foregår med en Coulter Counter-model TA II fra firmaet Coulter Electronics GmbH.

Bestemmelse af Cu-afslidning i 10% glycerindispersion

15 a) Fremstilling af glycerindispersion

Man udvejer 153 g glycerin (vandfri, meget ren Ph Eur, BP USP, densitet = 1,26 g/ml, Fa. Merck, Darmstadt), i et polyethylenbæger på 250 ml. Med en spatel blander man forsigtigt 17 g fældningskisel-
20 re heri. Derefter homogeniserer man blandingen med en vingemrører (diameter 5,2 cm) 12 minutter ved 1.500 o/m.

b) Måling af afslidning

25 Man måler afslidningen i et specielt udstyr, der er kendt fra følgende trykskrifter: (1) Pfrengle: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63 (5) (1961), side 445-451 "Abrasion und Reinigungskraft von Putzkörpern in Zahnpasten". (2) A. Reng, F. Dany; Parfümerie und Kosmetik 59 (2) (1978) side 37-45;
30 "Anwendungstechnische Prüfung von Zahnpasten". I hver af de 6 fordybninger i prøveudstyret anbringer man 20 ml af den homogene dispersion. Man bestemmer den afslidning, som de 6 planslebne nylonbørster fo-
35 retager på 6 planslebne Cu-stykker (elektrolytkobber) i løbet af 5 timer med 50.000 dobbeltslag ved

differensudvejning. Ved beregningen af abrasiviteten angiver man gennemsnittet af de bestemte værdier. Afslidningen (abrasiviteten) angives i mg Cu.

5 RDA-afslidning, REA-afslidning

RDA-fremgangsmåden beskrives i Journal of Dental Research, 55 (4), 563 (1976) og benyttes også til prøve for REA-afslidning.

10 Ridser

Bestemmes visuelt under mikroskop.

Bestemmelse af viskositet

Denne måles i en 16% glycerin/vanddispersion (1:1 blanding) med et Brookfield-viskosimeter RTV, Spindel 10, med Helipat med 10 o/m.

1. Prøve

48 g kiselsyre

20 126 g glycerin (ca. 87%, meget ren Ph Eur. BP, densitet = 1,23 g/ml, Fa. Merck, Darmstadt)

126 g destilleret vand

300 g 16% dispersion, udregnet for kiselsyre.

25 2. Udførelse

Man udrører i løbet af 1 minut abrasiv kiselsyre i et 400 ml bredt bægerglas, hvori glycerinvandblandingen befinder sig, ved hjælp af en glasstav, hvorefter man lader blandingen stå i 24 timer. Derefter

30 måler man viskositeten.

3. Måling

Man måler viskositeten i det samme bægerglas med Brookfield-viskosimeter RVT, Spindel 10, med Helipat

35 ved 10 o/m.

4. Beregning

Aflæst skalaværdi x faktor = viskositet i mPas.

5

10

15

20

25

30

35

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af rensende, polerende og fortykkende fældningskisel syr er til tand-
 5 plejemidler, k e n d e t e g n e t ved, at man blander de ved kendt teknik udfældede fældningskisel syr er med forskellige partikelstørrelser og partikeldensiteter homogent med hinanden i suspensionsfasen, og at man på sædvanlig vis oparbejder blandingen ved filtrering,
 10 vask, tørring og formaling.

2. Fældningskisel syre, k e n d e t e g n e t ved, at den besidder følgende fysisk-kemiske karakteristika:

15	Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
	Ledningsevne ved 25°C		
	(i 4% opslæmning)	µS	400-800
	pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
	BET-overflade (DIN 66 231)	m ² /g	130-150
20	Stampedensitet (DIN 53 194)	g/l	100-150
	Makroporevolumen D > 30 nm		
	(ved Hg-indpresning)	ml/g	3,2-4,0
	Olieoptagelse, ifølge Gardner	ml/100g	180-200
	Kapacitet for vandoptagelse	%	76-79
25	Cu-afslidning	mg	5-14
	RDA-afslidning		35-100
	REA-afslidning		40-90
	Ridser		få-meget få
	Viskositet		
30	(i 16% glycerin-vanddispersion		
	1:1 Spindel D med helipat)	mPas	5000-10000
	Fe-indhold	ppm	240-280.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af fældningski-
 35 sel syre ifølge krav 2 med følgende fysisk-kemiske karakteristika:

	Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
	Ledningsevne ved 25°C (i 4% opslæmning)	μS	400-800
5	pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
	BET-overflade (DIN 66 231)	m ² /g	130-150
	Stampedensitet (DIN 53 194)	g/l	100-150
	Makroporevolumen D > 30 nm (ved Hg-indpresning)	ml/g	3,2-4,0
10	Olleoptagelse, ifølge Gardner	ml/100g	180-200
	Kapacitet for vandoptagelse	%	76-79
	Cu-afslidning	mg	5-14
	RDA-afslidning		35-100
	REA-afslidning		40-90
15	Ridser		få-meget få
	Viskositet (i 16% glycerol-vanddispersion 1:1 Spindel D med helipat)	mPas	5000-10000
	Fe-indhold	ppm	240-280,

20

k e n d e t e g n e t ved, at man på den ene side fremstiller en fortykningsfældningskiselsyresuspension ved reaktion mellem en alkalisisilikatopløsning og en syre under undgåelse af geldannelse, idet man til fældning af kiselsyren fra en given alkalisisilikatopløsning med en koncentration på ca. 5-25 g SiO₂ pr. liter opløsning tilfører syren og alkalisisilikatopløsningen med bestemte koncentrationer og bestemte tilløbshastigheder under opretholdelse af en fældetemperatur i reaktionsblandingen på 80-90°C, at viskositeten af reaktionsblandingen i en tidsperiode, der mindst udgør 30% af den totale fældningstid, holdes ensartet lav, og pH-værdien holdes i intervallet 10-12, og tilførslen af reaktanterne afsluttes, før viskositeten efter at have gennemløbet et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten, og pH med

svovlsyre er indstillet til en værdi under 7, på den anden side fremstiller en abrasivfældningskiselsyresuspension, idet man ved en oprindelig suspension af fældningskiselsyre, der er fremstillet ved fældning af kisel syren fra en given alkalisilikatopløsning med en koncentration på ca. 5-25 g SiO_2 pr. liter opløsning ved hjælp af en syre, med bestemte koncentrationer og bestemte tilløbshastigheder under opretholdelse af en fældetemperatur i reaktionsblandingen på 80-90°C og under stadig intensiv forskydning af indholdet i fældningsprocessen, hvorunder viskositeten af reaktionsblandingen i en tidsperiode, der mindst udgør 30% af den totale fældningstid, holdes ensartet lav, og pH-værdien holdes i intervallet 10-12, og tilførslen af reaktanterne afsluttes, før viskositeten efter at have gennemløbet et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyndelsesviskositeten, med svovlsyre indstiller værdien af pH til 7-9, fortynder med varmt vand til et fældningskiselsyreindhold på 10-30 g/l og et indhold af natriumsulfat på 6-20 g Na_2SO_4 /l, opvarmer til 80-90°C, og under opretholdelse af denne konstante værdi for pH samtidigt tilfører alkalimetalsilikatopløsning, svovlsyre og eventuelt varmt vand til opnåelse i løbet af en fældetid på 15-180 minutter af en slutkoncentration for fældningskiselsyre på 40-80 g/l, at man med svovlsyre indstiller værdien af pH for suspensionen til under 7, blander de to fældningskiselsyresuspensioner med hinanden, frafiltrerer fældningskiselsyren, vasker, sprøjtetørre og formaler den derefter i en luftstrålemølle.

4. Fældningskiselsyre, k e n d e t e g n e t ved, at den besidder følgende fysisk-kemiske karakteristika:

35 Tørringstab (DIN 53 198)
Ledningsevne ved 25°C

§ 3-7

25

	(i 4% opslæmning)	μS	250-400
	pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
	BET-overflade (DIN 66 231)	m^2/g	220-250
	Stampededensitet (DIN 53 194)	g/l	80-120
5	Makroporevolumen $D > 30 \text{ nm}$ (ved Hg-indpresning)	ml/g	3,2-4,0
	Olieoptagelse, ifølge Gardner	$\text{ml}/100 \text{ g}$	200-220
	Kapacitet for vandoptagelse	%	77-78
	Cu-afslidning	mg	8-12
10	RDA-afslidning		60-80
	REA-afslidning		60-90
	Ridser		få
	Viskositet (i 16% glycerol-vanddispersion)		
15	1:1 Spindel D med helipat)	mPas	14000-18000
	Fe-indhold	ppm	70-90.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af fældningskisel-
selsyre ifølge krav 4 med følgende fysisk-kemiske ka-
20 rakteristika:

	Tørringstab (DIN 53 198)	%	3-7
	Ledningsevne ved 25°C (i 4% opslæmning)	μS	250-400
25	pH-værdi (5% ifølge DIN 53 200)		6-7
	BET-overflade (DIN 66 231)	m^2/g	220-250
	Stampededensitet (DIN 53 194)	g/l	80-120
	Makroporevolumen $D > 30 \text{ nm}$ (ved Hg-indpresning)	ml/g	3,2-4,0
30	Olieoptagelse, ifølge Gardner	$\text{ml}/100 \text{ g}$	200-220
	Kapacitet for vandoptagelse	%	77-78
	Cu-afslidning	mg	8-12
	RDA-afslidning		60-80
	REA-afslidning		60-90
35	Ridser		få
	Viskositet		

(i 16% glycerol-vanddispersion

1:1 Spindel D med helipat)

Fe-indhold

mPas 14000-18000

ppm 70-90,

- 5 k e n d e t e g n e t ved, at man på den ene side fremstiller en abrasivfældningskiseslsyresuspension, idet man ved en oprindelig suspension af fældningskisesyre, der er fremstillet ved fældning af kisesyren fra en given alkalisilikatopløsning med en koncentra-
- 10 tion på ca. 5-25 g SiO₂ pr. liter opløsning ved hjælp af en syre, med bestemte koncentrationer og bestemte tilløbshastigheder under opretholdelse af en fældetemperatur i reaktionsblandingen på 80-90°C, hvorunder viskositeten af reaktionsblandingen i en tidsperiode,
- 15 der mindst udgør 30% af den samlede fældningstid, holdes ensartet lav, og værdien af pH holdes i intervallet 10-12, og tilførslen af reaktanterne afsluttes, før viskositeten efter at have gennemløbet et maksimum er faldet til en værdi, der er mindre end 100% over begyn-
- 20 delsesviskositeten, med svovlsyre indstiller værdien af pH til 7-9, fortynder med varmt vand til et fældningskisesyreindhold på 10-30 g/l og et indhold af natriumsulfat på 6-20 g Na₂SO₄/l, opvarmer til 80-90°C, og under opretholdelse af denne konstante værdi for pH sam-
- 25 tidigt tilfører svovlsyre, alkalimetalsilikatopløsning og eventuelt varmt vand til opnåelse i løbet af en fældetid på 15-180 minutter af en slutkoncentration for fældningskisesyre på 40-80 g/l, og med svovlsyre indstiller værdien af pH for suspensionen til under 7, på
- 30 den anden side fremstiller en anden suspension af fældningskisesyre, idet man udfører fældningen i det stærkt sure område, fortrinsvis ved en værdi af pH på 1,5-2,5, ved samtidig tilsætning af vandglasopløsning og syreopløsning til en opløsning i vand af forbindel-
- 35 ser, heriblandt sådanne, der danner opløselige kompleksforbindelser med jern, at man blander begge fæld-

27

ningskiselsyresuspensioner med hinanden, frafiltrerer fældningskiselsyren, vasker, sprøjtetørre og derefter formaler i en luftstrålemølle.

6. Anvendelse af fældningskiselsyre ifølge krav
5 2 eller 4 som abrasivmiddel, henholdsvis polerende middel i tandpastaer.

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

