

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145307 B

(21) Ansøgning nr. 1092/79

(51) Int.Cl.³ C 09 C 1/30

(22) Indleveringsdag 16. mar. 1979

C 01 B 33/193

(24) Løbedag 22. aug. 1973

(41) Alm. tilgængelig 16. mar. 1979

(44) Fremlagt 25. okt. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. 4632/73

(30) Prioritet 24. aug. 1972, 283467, US

(71) Ansøger J.M. HUBER CORPORATION, Locust, US.

(72) Opfinder Satish Kumar Wason, US: Peter van der Heem, US: Neil
Bernard Jurinski, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter.

DK 145307 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter indeholdende aluminium, calcium, zink eller magnium med lavt fugtighedsindhold i den våde kage forud for tørring af denne.

Som bekendt kan findelte, amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter og visse aluminiumsilicater af zeolittypen fremstilles ved syrning af en vandig silicatopløsning med en syre eller et salt af syren, såsom aluminiumsulfat. Sådanne produkter findes i handelen, bl.a. under varemærkerne "Zeo", "Zeolex" og "Arogen" fra J.M. Huber Corporation. Specielle eksempler på disse produkter samt fremgangsmåder til deres fremstilling er beskrevet i de amerikanske patenter nr. 2.739.073, 2.848.346 og 3.582.379. Det er endvidere kendt fra beskrivelserne til de amerikanske patenter nr. 3.235.331 og 3.445.189 at fremstille findelte kiselsyrepigmenter ved samtidig tilsætning af en syreopløsning og en alkalimetal-silicatopløsning til reaktionsblandingen under opretholdelse af konstant pH.

I almindelighed udmærker disse kendte pigmenter sig ved at have følgende egenskaber: høj struktur, højt fugtighedsindhold som våd kage, høj olieabsorption, lav afslidning, højt overfladeareal og lav pakningsrumvægt. På grund af sådanne egenskaber som høj olieabsorption, højt overfladeareal o.s.v. er pigmenterne blevet anvendt i vid udstrækning og med godt resultat som armeringspigmenter i kautsjuk, i malinger, til fremstilling af papir, som fugtighedskonditioneringsmidler og lignende. Det høje fugtighedsindhold i den våde kage er imidlertid en ulempe derved, at tørring og filtrering besværliggøres, hvorved den samlede pris for det færdige produkt forøges. Ved den sædvanlige fremstilling af kiselsyrepigmenter som ovenfor defineret er fugtighedsindholdet i den våde kage af produktet (efter filtrering af den udfældede reaktionsmasse) f.eks. ca. 82%, hvilket vil sige, at der kun kan udvindes 18 dele tørt pigment af 100 dele våd kage.

Den foreliggende opfindelse er rettet mod en yderligere forbedret fremgangsmåde til fremstilling af findelte, udfældede kisel-
syrepigmenter. Fremgangsmåden er ejendommelig ved syrning af
en vandig opløsning af et alkalimetalsilicat med en vandig op-
5 løsnings af en syre, der er blandet med et additionsmateriale af
gruppen bestående af de vandopløselige salte af aluminium, calcium,
zink og magnesium indtil det punkt, hvor udfældningen netop
begynder, fortsættelse af tilsætningen af syre til silicatet
uden afbrydelse af reaktionen under samtidig tilsætning af en
10 alkalimetalsilicatopløsning, fortsættelse af tilsætningen af
syre og silicat på en sådan måde, at der opretholdes en i hoved-
sagen konstant pH-værdi af reaktionsmassen, og indtil udfældning-
en af pigmentet er fuldendt, hvorefter pH nedsættes med syre,
og det udfældede pigment adskilles fra den vandige reaktions-
15 masse og derefter tørres og sønderdeles.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen adskiller sig fra den fra ame-
rikansk patent nr. 3.235.331 kendte fremgangsmåde ved, at der
under processen tilsættes et additionsmateriale af aluminium,
calcium, zink eller magnesium, ved at pH-værdien ikke reguleres
20 før begyndelsen af udfældningen, men at syre tilsættes kontinu-
erligt til alkalimetalsilicatopløsningen, indtil udfældningen be-
gynder, og ved at der ikke tilsættes yderligere alkalimetalsilicat
til reaktionsblandingen, før udfældningen er begyndt.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan fås pigmenter, der ikke
25 blot har lavt fugtighedsindhold som våd kage (efter filtrering
af de udfældede pigmenter), men også dem, der har en given eller
forudbestemt egenskab, såsom et højt eller lavt overfladeareal.
Pigmenterne har forøgede tørrings- og filtreringshastigheder,
større pakningsrumvægte og bedre håndteringsegenskaber end de kend-
30 te pigmenter, og fremgangsmåden resulterer i lavere fremstillings-
omkostninger.

Måden, hvorpå disse og andre formål opnås ifølge opfindelsen, vil
fremgå af følgende detaljerede beskrivelse, der angiver særligt
fordelagtige fremgangsmåder og sammensætninger som illustration
35 af opfindelsen.

Som kort anført ovenfor fremstilles sædvanlige udfældede siliciumdioxid ved reaktion af en vandig silicatopløsning med en syre. Karakteren af det endelige fremstillede siliciumdioxid afhænger delvis af karakteren af den til fremstillingen anvendte silicatopløsning. For eksempel er det almindeligt
5 anerkendt, at industrielt tilgængelige natriumsilicatopløsninger er mere eller mindre polymeriserede, afhængende af deres forhold mellem siliciumdioxid og natriumoxid ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). For eksempel er det kendt, at natriummetasilicat (molforhold 1) er overvejende af monomer karakter, medens vandglas (molforhold
10 3,3) er af både monomer og polymer karakter. Når syren sættes til opløsningen af alkalimetalsilicatet, bliver til trods herfor det fremkomne reaktionsmedium klart indtil det punkt, hvor der optræder en svag uklarhed (kaldet opalescenspunktet). Når
15 syretilsætningen fortsættes, begynder kiselsyren eller siliciumdioxidpigmentet at udfældes, indtil hele silicatopløsningen er udfældet. Ved de sædvanlige kendte fremgangsmåder varierer pH-værdien af reaktionsmassen, når syretilsætningen fortsættes, og er i reglen i intervallet ca. 5,5-6,5 mod slutningen af portio-

20 nen. På dette punkt filtreres massen, vaskes og tørres.

Ifølge den foreliggende opfindelse har det vist sig, at hvis syren og additionsmaterialet, kaldet syrningsmidlet, indføres i silicatopløsningen i en periode indtil hele den første fremkomst af opalescens, og reaktionen eller udfældningen af pigmentet der-

25 efter bevirkes ved konstant pH-værdi, har de fremkomne pigmenter usædvanlige fysiske og kemiske egenskaber, hvilke egenskaber faktisk afhænger af den anvendte pH-værdi. Som det vil blive diskuteret i enkeltheder i det følgende, har det vist sig, at foruden fremstilling af pigmenter, der har særligt fordelagtige

30 egenskaber (såsom lavt fugtighedsindhold som våd kage, hvilket muliggør hurtigere tørring og filtrering), kan der fremstilles produkter med meget varierende ønskede egenskaber ved at variere den pH-værdi, ved hvilken udfældningen udføres, efter den første fremkomst af opalescens. Specielt har det vist sig, at sili-

35 ciumdioxid med lav struktur, der har både højt eller lavt overfladeareal og mere ensartet partikelstørrelse, kan fremstilles ifølge opfindelsen.

På dette punkt kan bemærkes, at udtrykket "struktur", anvendt i den foreliggende beskrivelse, er beregnet til at omfatte og defineres som evnen hos siliciumdioxidmaterialet til at holde vand i en våd kage. Når siliciumdioxider, såsom de ovennævnte på sædvanlig måde udfældede siliciumdioxider, indeholder en høj procentmængde vand, d.v.s. af størrelsesordenen 75-85%, betegnes de som siliciumdioxider med høj struktur. Materialer, der holder mindre end 75% og fortrinsvis i området af ca. 50-70% vand i deres våde kage, omtales som siliciumdioxider med lav struktur.

Ved den praktiske udførelse af opfindelsen bliver en del af det samlede alkalimetalsilicat, der skal anvendes til reaktionen, først fyldt i en reaktor som en opløsning deraf, og opløsningen opvarmes til en temperatur i intervallet fra ca. 38 til 121°C, fortrinsvis af størrelsesordenen 66-79°C. I almindelighed, og med mindre andet udtrykkeligt er anført i den foreliggende beskrivelse, er reaktionstemperaturerne og -hastighederne samt koncentrationen af reaktionsdeltagerne, d.v.s. silicatopløsningen og syrningsmidlet, de samme som i de ovenfor diskuterede kendte fremgangsmåder til fremstilling af udfældede kiselsyrepigmenter. Ved udførelse af den foreliggende opfindelse har det imidlertid vist sig, at særligt fordelagtige resultater opnås, hvis koncentrationen af silicatopløsningen er af størrelsesordenen fra ca. 0,12 til ca. 0,3 kg/liter. Syrningsmidlet fyldes derefter i reaktoren, indtil der sker den første uklarhedsdannelse (d.v.s. opalescenspunktet). På dette tidspunkt og uden afbrydelse af reaktionen bliver en blanding af syren og de resterende dele af silikatet (der kan tilsættes som adskilte strømme eller en vandig forblanding deraf) tilsat på en måde og med en hastighed, således af pH-værdien af den udfældede masse er konstant, indtil udfældningen af pigmentet er fuldstændig.

Mængden af silicat, der oprindelig indføres i reaktoren, kan være så lav som en fjerdedel af det samlede silicat, men det har vist sig, at et mere homogent produkt kan opnås, når fra ca. halvdelen til to trediedele af det samlede silicat fra begyndelsen fyldes i reaktoren, idet det resterende sili-

cat tilsættes samtidig med syrningsmidlet, således at reaktionen udføres ved i hovedsagen konstant pH-værdi. Som det let vil forstås af fagfolk, kan udfældnings-pH-værdien varieres ved at ændre silicathastigheden eller syrehastigheden eller begge dele eller forholdet imellem dem. Hvis der ønskes et pigment med lav struktur og forholdsvis højt overfladeareal, d.v.s. over $100 \text{ m}^2/\text{g}$, skal pH-værdien holdes over 10 (efter syrning til opalescens). pH-værdien af den endelige portion skal så reduceres til ca. 5,0-5,5. Hvis der ønskes et pigment med lav struktur og lavt overfladeareal, skal pH-værdien holdes på et konstant niveau i intervallet ca. 8,0-9,5. Efter at pigmentet er blevet udfældet og den samlede mængde silicat tilsat, reduceres pH-værdien af den fremkomne opslæmning til ca. 6,5-7,0 ved tilsætning af et overskud af syren. Dette skal dog ske med langsom hastighed for at bevare overfladearealegenskaberne.

Som det vil ses af ovenstående, indbefatter udgangsmaterialerne eller reaktionsdeltagerne, der anvendes ifølge opfindelsen, alkalimetalsilicater, en syre og et vandopløseligt metalsalt. Som anvendt i den foreliggende beskrivelse indbefatter udtrykket alkalimetalsilicater alle de almindelige former for alkalisilicater, som for eksempel metasilicater, disilicater og vandglas. Vandopløselige kaliumsilicater og natriumsilicater er særligt fordelagtige. På grund af deres forholdsvis lave pris foretrækkes natriumsilicater. Hvis natriumsilicater anvendes, er de effektive i enhver sammensætning, hvori molforholdet mellem SiO_2 og Na_2O er fra ca. 1 til 4.

I denne henseende er industrielt tilgængelige natriumsilicatopløsninger mere eller mindre polymeriserede, afhængende af deres forhold mellem siliciumdioxid og natriumoxid. For eksempel er det kendt, at natriummetasilicatopløsning (molforhold 1) er af overvejende monomer karakter, medens vandglas (molforhold 3,3) er både monomer og polymer af karakter. Når forholdet mellem siliciumdioxid og natriumoxid i natriumsilicatet vokser, vokser også forholdet mellem polymer og monomer i silicatanionerne. Natriumsilicater, der har et molforhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fra 1 til 4, kan anvendes, men særligt fordelagtige resultater opnås, hvis, ifølge opfindelsen, molforholdet mellem SiO_2 og alkalimetaloxyd er i intervallet fra ca. 2,3-2,7.

Syren er fortrinsvis en stærk mineralsyre, såsom svovlsyre, salpetersyre og saltsyre, men det vil forstås, at andre syrer, herunder organiske syrer, for eksempel eddikesyre eller myresyre, kan anvendes

Som før nævnt anvendes tilsætningsmaterialet dog fortrinsvis i form af et vandopløseligt salt af metallet, hvilket salt skal være foreneligt med den syre, der anvendes til udfældningen, d.v.s. den må ikke give et uopløseligt produkt i den syre, der anvendes til udfældningen. Aluminiumsalte, der er nyttige til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er for eksempel vandopløselige salte af aluminium og stærke syrer, såsom aluminiumsulfat, aluminiumchlorid, aluminiumnitrat og ammoniumalun. Syrningsmidlet tilsættes fortrinsvis som en fortyndet opløsning deraf. Foretrukne resultater opnås, hvis syreopløsningen er fra ca. 10 til 25 vægt% syre, beregnet på den samlede vægt af opløsningen. Dette kan dog variere afhængende af den særligt anvendte syre o.s.v., således som det er velkendt.

Opfindelsen illustreres nærmere af følgende eksempler.

Eksempel 1

- med aluminium som additionsmateriale.

5 19 liter natriumsilicatopløsning med et molforhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ på 2,6 og 13,2 vægt% (0,15 kg pr. liter) natriumsilicat blev sat til en omrørt reaktor. Silicatopløsningen blev opvarmet til 79°C .

10 Syrningsmidlet blev fremstillet ved at blande 11,4% svovlsyre med 14% aluminiumsulfatopløsning (alun). Svovlsyre- og alunopløsningerne blev forblandet i rumfangsforhold 100:11,4. Dette vil sige, at 100 liter 11,4% svovlsyre blev blandet med 11,4 liter 14% opløsning. Dette blandede syrningsmiddel blev anvendt til at udfælde et produkt indeholdende et additionsmateriale af aluminium.

15 Det blandede syrningsmiddel blev sat til reaktoren med en hastighed af 450 ml/min. På 10 minutter begyndte den klare opløsning i reaktoren at ændres til en svagt opalescerende væske. På dette punkt blev den yderligere silicatopløsning (13,3% koncentration) tilsat samtidig med syrningsmidlet
20 (hastighed 450 ml/min.) til reaktoren med en hastighed af 756 ml/min. Silicattilsætningen blev afbrudt, men syrningsmidlet blev tilsat, indtil der fremkom en endelig pH-værdi af opslæmningen på 5,6-5,8. Reaktionsopslæmningen henstod ved 93°C i 20 minutter. Den endelige pH-værdi af opslæmningen blev genindstillet til 5,6-5,8, og bundfaldet blev vasket for at fjerne resterende natriumsulfat, tørret og formalet på sædvanlig måde.
25

Egenskaberne af det tørre produkt er beskrevet i den følgende tabel.

Eksempel 2

- med magnesium som additionsmateriale.

19 liter natriumsilicatopløsning med et molforhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ på 2,6 og en koncentration på 0,15 kg pr. liter blev sat til den omrørte reaktor. Denne opløsning blev opvarmet til 79°C .

- 5 Syrningsmidlet blev fremstillet ved at forblende en opløsning af 11,4% svovlsyre med 0,28 kg/liter $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning. Svovlsyre- og magniumsulfatopløsningerne blev forblandet i forholdet 100:54. For hver 100 rumfangsdele 11,4% svovlsyreopløsning blev tilsat 5,4 rumfangsdele 0,28 kg/liter magniumsulfatopløsning. Syrningsmidlet blev anvendt til at udfælde et produkt indeholdende magnesium.

- Det blandede syrningsmiddel blev sat til reaktoren med en hastighed af 453 ml/min., indtil opalescenspunktet fremkom. Dette tog ca. 8 minutter. På dette punkt blev natriumsilicatopløsning og syrningsmiddel tilsat samtidig. Hastigheden af silicattilsætningen var 756 ml/min., og hastigheden af tilsætningen af det blandede syrningsmiddel var 453 ml/min. Silicattilsætningen blev afbrudt efter 25 minutter, men syrningsmidlet blev tilsat indtil den endelige pH-værdi på 5,5.
- 20 Reaktionsopslæmningen henstod ved 93°C i 15 minutter. Opslæmningen blev filtreret, vasket for at fjerne resterende natriumsulfat, tørret og formålet på sædvanlig måde. Data er opsummeret i nedenstående tabel.

Sammenlignede egenskaber

25		<u>Eks. 1</u>	<u>Eks. 2</u>
	Produkt	Al	Mg
	Overfladeareal m^2/g	265	119
	% fugtighed i våd kage	74	73

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af amorfe, udfældede, kiselsyrepigmenter indeholdende aluminium, calcium, zink eller magnium med lavt fugtighedsindhold i den våde kage forud for tørring af denne, k e n d e t e g n e t ved
- 5 syrning af en vandig opløsning af et alkalimetalsilicat med en vandig opløsning af en syre, der er blandet med et additionsmateriale af gruppen bestående af de vandopløselige salte af aluminium, calcium, zink og magnium, indtil det punkt hvor udfældningen netop begynder, fortsættelse
- 10 af tilsætningen af syre til silicatet uden afbrydelse af reaktionen under samtidig tilsætning af en alkalimetalsilicatopløsning, fortsættelse af tilsætningen af syre og silicat på en sådan måde, at der opretholdes en i hovedsagen konstant pH-værdi af reaktionsmassen, og indtil udfældningen
- 15 af pigmentet er fuldenendt, hvorefter pH nedsættes med syre, og det udfældede pigment adskilles fra den vandige reaktionsmasse og derefter tørres og sønderdeles.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet mellem SiO_2 og alkalimetaloxyd er i intervallet fra ca. 2,3-2,7.

Fremdragne publikationer:

DK patentansøgning nr. 4632/73 (fremlæggelsesskrift nr. 144732)

US patenter nr. 3235331 og 3445189.