



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312245**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 09 C 1/30, D 21 H 17/68, 19/40

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19915045	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1991.12.20	(85) Videreføringssdag	
(24) Løpedag	1991.12.20	(30) Prioritet	1990.12.28, FR, 9016420
(41) Alm. tilgj.	1992.07.15		
(45) Meddelt dato	2002.04.15		

(71) Patenthaver	Rhône-Poulenc Chimie SA, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex, FR
(72) Oppfinner	Jacques Persello, Montluel, FR
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, 0134 Oslo

(54) **Benevnelse** **Silika og fremstilling og anvendelse derav, samt silikasuspensjon og anvendelse derav**

(56) **Anførte publikasjoner** US 3963512

(57) **Sammendrag** Nye silikaforbindelser med en overflatekjemi hvor antall kationiske seter uttrykt i $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ silika er større enn 0,05.

Forbindelsene fremstilles ved at en suspensjon av silika med en pH på høyst 8 behandles med et organisk eller uorganisk salt av et metall som minst er divalent, pH i blandingen bringes til en verdi som er større eller lik 3,5 hvorefter det behandlede silika separeres og tørkes.

Anvendelse av det nevnte silika som fyllstoff for papir er også beskrevet.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører i første rekke nye silikatyper med forbedret overflatekjemi, en fremgangsmåte for deres fremstilling og deres anvendelse som fyllstoffer for papir.

5

Oppfinnelsen vedrører også visse silikasuspensjoner, og deres anvendelse som belegningsbad for papir.

10 Oppfinnelsen vedrører således mer detaljert silikatyper med på den ene side særlig forhøyet kjemisk retensjon og på den annen side særlig forhøyet adsorpsjonskapasitet, særlig overfor trykkfarger for papir.

Man vet at silika kan anvendes på fordelaktig måte ved 15 fremstilling av papir, enten som massefyllstoff for vanlige papirer av avispapirtype, eller som belegningsfyllstoff for spesialpapirer som krever en meget høy overflatekvalitet, som for eksempel papirer for trykking med trykkfarge ved hjelp av stråle.

20

Når det er innlemmet i papirmassen tillater silika betrak-
telig forbedring av en eller flere av de følgende egenskaper:
opasitet, hvithet, densitet, porøsitet, mekaniske egenskaper,
trykkbarhet, etc.

25

Visse papirer, benevnt spesialpapirer, må ytterligere ha en
meget høy overflatekvalitet. Dette er tilfellet for eksempel
for papirer for trykning med trykkfarge med stråle, hvor det
kreves at de tillater en fargereproduksjon med høy defini-
30 sjon. Denne overflatetilstand kan da oppnås ved belegning av
papirbaner med belegningsbad på basis av silika.

Man vet at forbedringene av egenskapene enten av massen eller
overflaten som etterstrebes for papirer er knyttet til
35 fysiske egenskaper med struktur og morfologi av det anvendte
silika. Disse egenskaper er særlig spesifikk overflate,
porestørrelse og porevolum, størrelsen av aggregater og
agglomerater, som da passende kan innstilles etter det
tilsiktete resultat.

Selvom de silikatyper som hittil har vært anvendt egner seg bra med hensyn til disse punkter for anvendelse i papir-industrien, har de likevel visse ulemper.

5 Således har for eksempel de silikatyper som for tiden benyttes som massefyllstoffer en kjemisk retensjon som kan vise seg utilstrekkelig. Den kjemiske retensjon kvantifiserer evnen til silika til å bli tilbakeholdt ved adsorbsjon på cellulosefibrene i papiret. Den er i denne
10 sammenheng definert som forholdet mellom mengden av silika effektivt adsorbent på cellulosefibrene i forhold til den totale mengde av silika som anvendes ved innlemmelsen i massen. Denne svake kjemiske retensjon skader
15 prosessøkonomien, frembyr problemer med forurensing og resirkulasjon av utstrømninger og nedsetter de endelige egenskaper av papiret. De silikatyper som hittil har vært anvendt som belegningsfyllstoffer har således ikke en
20 tilstrekkelig kvalitet for på den ene side nøyaktig å styre overflatepenetrasjonen av trykkfarger og på den annen side en hurtig adsorbsjon av disse, idet disse to betingelser er uomgjengelig nødvendige for oppnåelse av den nevnte reproduksjon med høy definisjon.

Det er følgelig et formål for den foreliggende oppfinnelse å
25 tilveiebringe nye silikatyper med forbedret kjemisk retensjon og adsorbsjonsevne, særlig overfor trykkfarger, og som da er fullstendig brukbare som fyllstoffer i papirblandinger.

Et ytterligere formål for oppfinnelsen er en fremgangsmåte
30 for fremstilling av slike silikatyper.

Det er således i oppfinnelsens sammenheng konstatert at visse av de egenskaper som etterstrebes for massefyllstoffer eller belegningsfyllstoffer for papir ikke bare avhenger av
35 strukturegenskapene av de anvendte silikatyper, men også av deres overflatekjemi. Det er spesielt funnet at styring av denne overflatekjemi tillater en fordelaktig påvirkning av egenskaper som kjemisk retensjon og adsorbsjonsevne.

Denne erkjennelse er grunnlaget for den foreliggende oppfinnelse.

Man har således kunnet etablere et antall betingelser
5 vedrørende overflaten av silika, særlig med hensyn til
antallet og natur av overflateseter (kationiske eller
anioniske) som i forhold til tidligere kjente silikatyper med
helt ut ekvivalente strukturer har fått de ovennevnte
egenskaper forbedret. Det er likeledes tilveiebragt en
10 fremgangsmåte for behandling av overflaten av silika som på
enkel måte tillater oppnåelse av de nye silikatyper i samsvar
med den foreliggende oppfinnelse.

Silikatypene i samsvar med oppfinnelsen er særlig anvendbare
15 som fyllstoffer.

Fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med
oppfinnelsen vedrører hovedsakelig en fremgangsmåte for
behandling av overflaten av silika.

20

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således silika som er
kjennetegnet ved at det har en overflatekjemi slik at dets
antall av kationiske seter, uttrykt i mikromol/m² silika, er
over 0,05.

25

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte
for syntese av silika i samsvar med oppfinnelsen, som er
kjennetegnet ved den består i:

30 (a) en suspensjon av silika med pH høyst 8 underkastes en be-
handling med et organisk eller uorganisk salt av et i det
minste toverdige metallelement,

(b) deretter heves pH i reaksjonsblandingen ved slutten av
35 behandlingen til en verdi over eller lik 3,5,

(c) silika separeres fra den nevnte reaksjonsblanding, og

(d) til slutt tørkes det oppnådde silika.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en silika-suspensjon som er kjennetegnet ved at den omfatter et silika i samsvar med oppfinnelsen.

- 5 Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en silika-suspensjon som er kjennetegnet ved at den er oppnådd ved utøvelse av trinn (b) og før utøvelse av trinn (c) av fremgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen.
- 10 Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en silika-suspensjon som er kjennetegnet ved at den er oppnådd ved gjennomføring av trinn (c) og før gjennomføring av trinn (d) av fremgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen.
- 15 Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av et silika i samsvar med oppfinnelsen som fyllstoff i papir.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av en silikasuspensjon i samsvar med oppfinnelsen som belegningsbad
20 for papir.

Suspensjoner av silika kan fremstilles direkte fra silika i samsvar med oppfinnelsen oppnådd ved utøvelse av en fremgangsmåte som anført i det foregående, idet disse
25 suspensjoner har den spesielle egenskap at de er særlig stabile over tid.

Andre egenskaper, aspekter og fordeler ved oppfinnelsen vil fremstå klarere ved den etterfølgende beskrivelse og de
30 konkrete eksempler som illustrerer oppfinnelsen.

Som angitt i innledningen beror de essensielle egenskaper av silika i samsvar med oppfinnelsen i deres overflatekjemi. Mer detaljert er et av de aspekter som inngår i denne
35 overflatekjemi antallet og naturen av overflateseter, og særlig antallet av kationiske seter.

Dette antall måles i mikromol kationiske seter per m² silika.

I praksis foretas denne måling på følgende måte:

Antallet kationiske seter bestemmes av mengden av anionisk overflateaktivt middel, anvendt som sondemolekyl som fikseres ved spesifikk adsorpsjon på et silika. Adsorpsjonen gjennomføres ved konstant pH på 6,5 og en konsentrasjon av silika uttrykt som overflate (m^2) slik at konsentrasjonsforholdet mellom overflateaktivt middel adsorbent på silika og overflateaktivt middel i likevekt er lik 1. Antallet seter uttrykkes som mikromol seter for 1 m^2 silika.

Målingen av antallet seter gjennomføres i to eller flere trinn. I det første trinn bestemmes et tilnærmet antall seter. I et andre trinn bestemmes den nøyaktige mengde seter ved å gjennomføre målingen for et konsentrasjonsforhold mellom overflateaktivt middel adsorbent på silika og overflateaktivt middel i likevekt lik 1.

1.1. Bestemmelse av tilnærmet antall kationiske seter.

20

En mengde m_1 (g) silika, på forhånd tørket ved 120°C i 4 timer, dispergeres i 50 g av en vandig oppløsning av natriumdioktylsulfosuccinat (DDS) med $10,00 \mu\text{M/g}$. pH i suspensjonen innstilles til 6,50 ved tilsetning av 0,10 M/l svovelsyre eller natriumhydroksyd. Massen m_1 av silika bestemmes ved hjelp av følgende likning:

25

$m_1 = (30/S)$ hvor S er den spesifikke overflate av silika i m^2/g bestemt ved hjelp av BET metoden og tilsvarende overflaten utviklet av porer større enn 1,3 nm.

30

Suspensjonen tildannet på denne måte omrøres i 4 timer ved 25°C . Deretter sentrifugeres suspensjonen ved 7500 omdreininger/minutt i 60 minutter og den oppnådde supernatant filtreres på milliporefilter på $0,22 \mu\text{m}$. Det oppnås en oppløsning E1 ved tilsetning av 10 000 g filtrert supernatant i 90,00 g dobbeltdestillert vann.

35

På samme måte oppnås en kontrolløsning R1 ved tilsetning av 5,000 g natriumdioktylsulfosuccinatoppløsning med 10 $\mu\text{M/g}$ i 95,00 g dobbeltdestillert vann.

5 Det anioniske overflateaktive middel bestemmes ved turbidimetri ved tilsetning av en vandig oppløsning av 1,5-dimetyl-1,5-diazaundekametylenpolymetobromid (PB) med 5 $\mu\text{M/g}$. Turbiditetene av oppløsningene E1 og R1 måles ved 550 nm som funksjon av tilsatt volum av PB. Ekvivalenspunktet bestemmes
10 ved mengden av tilsatt PB tilsvarende maksimal turbiditet. Således er V_{E1} og V_{R1} volumer av PB tilsatt i tilfellet av respektive oppløsninger E1 og R1.

15

Mengden av DDS adsorbent på silika bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

$$Q_c = [500 - (250 \cdot V_{E1}/V_{R1})]/30 \quad (\text{i } \mu\text{mol/m}^2)$$

20

1.2. Bestemmelse av nøyaktig antall kationiske seter.

En mengde m (g) silika, på forhånd tørket ved 120°C i 4 timer, dispergeres i 50 g av en vandig oppløsning av
25 natriumdioktylsulfosuccinat (DDS) med 10,00 $\mu\text{M/g}$. pH i suspensjonen innstilles til 6,50 ved tilsetning av oppløsning av 0,01 M/l svovelsyre eller natriumhydroksyd.

Massen m av silika bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

30

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

Suspensjonen tildannet på denne måte omrøres i 4 timer ved
35 25°C. Deretter sentrifugeres suspensjonen ved 7500 omdreininger/minutt i 60 minutter og den oppnådde supernatant filtreres på milliporefilter 0,22 μm .

Det oppnås en oppløsning E ved tilsetning av 10,000 g filtrert supernatant i 90,00 g dobbeltdestillert vann.

På samme måte oppnås en kontrolløsning R ved tilsetning av
5 5,000 g oppløsning av natriumdioktylsulfosuccinat med 10 $\mu\text{M/g}$ i 95,00 g dobbeltdestillert vann.

Det anioniske overflateaktive middel bestemmes ved turbidimetri ved tilsetning av en vandig oppløsning av 1,5-dimetyl-1,5-diazaundekametylenpolymetobromid (PB) ved 5 $\mu\text{M/g}$.
10 Turbiditetene av oppløsningene E og R måles ved 550 nm som funksjon av tilsatt volum av PB. Ekvivalenspunktet bestemmes som mengden av tilsatt PB tilsvarende maksimal turbiditet. V_E og V_R er således de volum av PB som er medgått i tilfellet
15 av respektive oppløsninger E og R.

Antallet kationiske seter (i $\mu\text{mol/m}^2$) bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

20
$$N_C = [500 - (250 \cdot V_E / V_R)] / m$$

I det foreliggende tilfellet, og som allerede er angitt, har silika i samsvar med oppfinnelsen et antall kationiske seter over 0,05.

25 Ved en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er antallet minst 0,1 og ennå mer foretrukket minst 0,2, og særlig mellom 0,2 og 60.

30 Silika i samsvar med oppfinnelsen kan også ha et antall anioniske seter fordelt over deres overflate. Antallet måles i mikromol anioniske seter per m^2 silika.

I praksis foretas denne måling på følgende måte:

35 Antall anioniske seter bestemmes ved mengden av kationisk polyelektrolytt, anvendt som sondemolekyl, som fikseres ved spesifikk adsorpsjon på et silika.

2.1. Bestemmelse av omtrentlig antall anioniske seter.

En masse m_1 av silika som på forhånd var tørket ved 120°C i 4 timer dispergeres i 50 g av en vandig oppløsning av $5,00 \mu\text{M/g}$ 1,5-dimetyl-1,5-diazaundekametylenpolymetobromid (PB). pH i suspensjonen instilles til 8,5 ved tilsetning av svovelsyre eller natriumhydroksyd $0,1000 \text{ mol/l}$.

Massen m_1 av silika bestemmes ved følgende ligning:

$m_1 = (15/S)$ hvori S er den spesifikke overflate av silika i m^2/g bestemt ved hjelp av BET-metoden og tilsvarende overflaten utviklet av porer over 1,3 nm.

Suspensjonen som er tildannet på denne måte omrøres i 4 timer ved 25°C .

Deretter sentrifugeres suspensjonen ved 7500 omdreininger/minutt i 60 minutter og den oppnådde supernatant filtreres over milliporefiltre $0,22 \mu\text{m}$.

Det oppnås en oppløsning E1 ved tilsetning av 10 000 g filtrert supernatant i 90,00 g dobbeltdestillert vann.

På samme måte oppnås en kontrolløsning R1 ved tilsetning av 5,000 g oppløsning av 1,5-dimetyl-1,5-diazaundekametylenpolymetobromid med $5,00 \mu\text{M/g}$ i 95,00 g dobbeltdestillert vann.

Den kationiske polyelektrolytt bestemmes ved turbidimetri ved tilsetning av en vandig oppløsning av natriumdioktylsulfosuccinat (DDS) med $10 \mu\text{M/g}$. Turbiditetene av oppløsningene E1 og R1 måles ved 550 nm som funksjon av tilsatt volum av DDS. Ekvivalenspunktet bestemmes ved mengden av tilsatt DDS tilsvarende maksimal turbiditet. V_{E1} og V_{R1} er således volum av DDS tilsatt i tilfellet av respektive oppløsninger E1 og R1. Mengden av PB adsorbent på silika bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

$$Q_A = [250 - (125 \cdot V_{E1}/V_{R1})]/15 \quad (\text{i } \mu\text{mol/m}^2)$$

5

2.2. Bestemmelse av nøyaktig antall anioniske seter.

En masse m av silika på forhånd tørket ved 120°C i 4 timer dispergeres i 50 g av en vandig oppløsning ved $5,00 \mu\text{M/g}$ 1,5-dimetyl-1,5-diazaundekametylenpolymetobromid (PB). pH i suspensjonen instilles til 8,0 ved tilsetning av svovelsyre eller natriumhydroksyd $0,1000 \text{ mol/l}$.

Massen m av silika bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

15

$$m = \frac{125}{Q_{A.S}}$$

Suspensjonen tildannet på denne måte omrøres i 4 timer ved 25°C .

Deretter sentrifugeres suspensjonen ved 7500 omdreininger/minutt i 60 minutter og den oppnådde supernatant filtreres på milliporefiltre $0,22 \mu\text{m}$.

Det oppnås en oppløsning E ved tilsetning av $10,000 \text{ g}$ filtrert supernatant i $90,00 \text{ g}$ dobbeltdestillert vann.

På samme måte oppnås en kontrolløsning R ved tilsetning av $5,000 \text{ g}$ oppløsning av en 1,5-dimetyl-1,5-diazaundekametylenpolymetobromid med $5,00 \mu\text{M/g}$ i $95,00 \text{ g}$ dobbeltdestillert vann.

Denne kationiske polyelektrolytt bestemmes ved turbidimetri ved tilsetning av en vandig oppløsning av natriumdioktylsulfosuccinat (DDS) med $10 \mu\text{M/g}$. Turbiditetene av oppløsningene E og R måles ved 550 nm som funksjon av tilsatt volum av DDS. Ekvivalenspunktet bestemmes ved mengden av

tilsatt DDS tilsvarende maksimal turbiditet. V_E og V_R er således volum av DDS tilsatt i tilfellet av respektive oppløsninger E og R.

- 5 Antallet anioniske seter (i $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

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

- 10 I det foreliggende tilfellet kan silika i samsvar med oppfinnelsen ha et antall anioniske seter mellom 5 og $120 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, og spesielt mellom 10 og $60 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

- På den annen side kan nullladningspunktet eller PZC-punktet
15 også ansees som en egenskap ved silika i samsvar med oppfinnelsen.

- Nullladningspunktet (PZC) bestemmes ved pH av en suspensjon av silika hvor den elektriske overflateladning av faststoffet er
20 null og dette uansett blandingens ionestyrke. Denne PZC måler den reelle pH av overflaten, i den utstrekning at denne er fri for alle forurensninger av denne ionetyper.

- Den elektriske ladning bestemmes ved potentiometri.
25 Prinsippet for denne metode er basert på den totale balanse av protoner adsorbent eller desorbent på overflaten av silika ved en gitt pH.

- Fra ligninger som beskriver den totale balanse for opera-
30 sjonen er det lett å vise at den elektriske ladning C av overflaten, tatt i forhold til en referanse tilsvarende en overflateladning lik null, er gitt ved ligningen:

$$35 \quad C = \frac{F \cdot (H - OH)}{A \cdot M}$$

hvor:

A representerer en spesifikk overflate av faststoffet i m^2/g ,

M er mengden faststoff i suspensjon i g,

5 F er Faraday,

H eller OH representerer variasjonen per overflateenhet av
overskudd av henholdsvis ioner H^+ eller OH^- på faststoffet.

10 Den eksperimentelle måling av PZC foretas på følgende måte.

Man anvender metoden beskrevet av Berube og Bruyn (J. Colloid
Interface Sc. 1968, 27, 305).

15 Silika vaskes på forhånd i avionisert vann med høy motstand
(10 Mega.Ohm.cm) som er tørket og deretter avgasset.

Man fremstiller en rekke oppløsninger ved pH_0 8,5 ved
tilsetning av KOH eller HNO_3 og inneholdende en indifferent
20 elektrolytt (KNO_3) med en variabel konsentrasjon mellom 10^{-5}
og 10^{-1} mol/l.

Til disse oppløsninger tilsettes masse silika og man lar pH i
de oppnådde suspensjoner stabilisere seg under omrøring ved
25 25°C og under nitrogen i 24 timer. Dette gir pH'0 sin verdi.

De kalibrerte oppløsninger utgjøres av supernatanten oppnådd
ved sentrifugering i 30 minutter ved 10 000 omdreininger/-
minutt av en del av de samme suspensjoner. pH'0 er dermed pH
30 av disse supernatanter.

Man bringer deretter pH i et kjent volum av disse suspen-
sjoner og de tilsvarende kalibrerte oppløsninger til pH_0 ved
å tilsette den nødvendige mengde KOH og la suspensjonene og
35 de kalibrerte oppløsninger stabilisere seg i 4 timer.

Den potensiometriske bestemmelse av disse suspensjoner
gjennomføres fra pH_0 ved tilsetning av salpetersyre inntil
 $\text{pH}_f = 2,0$.

Foretrukket går man frem ved trinnvis tilsetning av syre tilsvarende en variasjon av pH på 0,2 pH-enheter. Etter hver tilsetning stabiliseres pH i et minutt.

5 Vh.Nh er således antall evivalenter syre for å oppnå pHf.

Fra pHo opptegnes uttrykket (Vh.Nh - Voh.Noh) som funksjon av pH-trinnene for alle suspensjoner (minst 3 ionestyrker) og for alle tilsvarende kalibrerte oppløsninger.

10 For hver verdi av pH (ikke 0,2 enheten) bestemmes deretter forskjellen mellom forbruket av H⁺ eller OH⁻ for suspensjonen og for tilsvarende kalibrerte oppløsning. Man gjentar denne operasjon for alle ionestyrker.

15 Dette uttrykket (H - OH) tilsvarer forbruket av protoner av overflaten. Overflateladningen beregnes ved hjelp av den ovenstående ligning.

Man opptegner deretter kurvene for overflateladningen som
20 funksjon av pH for alle angjeldende ionestyrker. PZC bestemmes ved krysningspunktet for kurvene.

Man innstiller konsentrasjonen av silika som funksjon av den spesifikke overflate derav.

25

For eksempel anvendes suspensjoner med 2 % for silika med 50 m²/g ved 3 ionestyrker (0,1, 0,01 og 0,001 mol/l).

Bestemmelsen gjennomføres med 100 ml suspensjon ved å anvende
30 kaliumhydroksyd 0,1 M.

I tilfellet av den foreliggende oppfinnelse kan da PZC være mellom 2 og 9 og spesielt mellom 3 og 7.

35 Som det fremgår klarere av den etterfølgende redegjørelse kan egenskapene ved overflatekjemien av silika i samsvar med oppfinnelsen, og mer spesielt andelene av kationiske seter og andelene av anioniske seter ved overflaten av de nevnte silika, moduleres og styres etter ønske, og dette takket være

fremgangsmåten for fremstilling som er beskrevet detaljert i det følgende. Man kan faktisk allerede nå bemerke at fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen hovedsakelig består i å dope overflaten av silika ved hjelp av et i det minste toverdige metallelement. Dette metallelement er i samsvar med oppfinnelsen kjemisk knyttet til denne overflate.

Forekomsten av denne kjemiske binding kan fastslås ved oppførselen til dette silika når det bringes i vandig suspensjon, i for eksempel vann, ved pH 7. I dette tilfellet iakttas ingen desorpsjon av metallelementet eller bare en neglisjerbar desorpsjon som skyldes spor av metallelementer som ikke er kjemisk bundet, idet disse spor kan resultere fra fremstilling av silika med en mindre renhet.

Uten å ville være knyttet til noen spesiell teori kan man anta at denne binding sannsynlig er av type Si-O-X (X betegner metallelementet).

Det skal bemerkes at metallelementet som deltar i bindingen Si-O-X er i motsetning til visse tidligere kjente silika hvor overflaten kan omfatte et metallelement i form av et salt som ikke er kjemisk bundet eller adsorbent på reversibel måte.

Ved en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen har de nevnte silikatyper da et forhold (antall kationiske seter)/(antall kationiske seter + antall anioniske seter) på mellom 0,1 og 0,6 og mer foretrukket mellom 0,1 og 0,4.

Utover de kjemiske overflateegenskaper som er beskrevet i det foregående og som betinger den kjemiske retensjon og adsorpsjonsevnen av silika i samsvar med oppfinnelsen, og da stabiliteten av suspensjoner inneholdende slik silika, kan silika i samsvar med oppfinnelsen også fremby fysiske egenskaper som gjør dem særlig egnet for en anvendelse som fyllstoff for papir.

Disse egenskaper av strukturell type er beskrevet i det følgende.

Silika i samsvar med oppfinnelsen ka generelt ha en spesifikk
5 overflate BET mellom 10 og 300 m²/g, foretrukket mellom 60 og
200 m²/g.

Den spesifikke overflate BET bestemmes i henhold til metoden
til BRUNAUER-EMMETT-TELLER beskrevet i "The Journal of the
10 American Chemical Society" vol. 60, side 309, februar 1938 og
i henhold til NF standard X11-622 (3.3).

Silika i samsvar med oppfinnelsen kan ha en oljeopptagning på
mellom 80 og 500 cm³/100 g silika idet den sistnevnte
15 bestemmes i henhold til NFT standard 30-022 (mars 1953) under
anvendelse av dibutylftalat (DBP).

Mer spesielt er oljeopptagningen mellom 100 og 400 cm³/100 g.

20 Med hensyn til porøsitetsegenskapene av silika i samsvar med
oppfinnelsen kan disse utgjøre et porevolum varierende mellom
1 og 10 cm³/g og mer spesielt mellom 2 og 5 cm³/g (kvikksølv-
porosimetri).

25 Ved en spesiell utførelsesform av oppfinnelsen er de anvendte
silika utfellingssilika.

Fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med
oppfinnelsen skal beskrives mer detaljert.

30

Som angitt i det foregående består denne fremgangsmåte
hovedsakelig i dens trinn (a) og (b) og en kjemisk overflate-
behandling, det vil si at bare egenskapene av overflate-
kjemien for silika som behandles modifiseres ved behandlingen
35 og ikke deres strukturelle eller morfologiske egenskaper.

Det første trinn (a) av behandlingen i samsvar med opp-
finnelsen gjennomføres da med suspensjoner, vanligvis vandige
suspensjoner, av silika.

Disse suspensjoner kan være oppnådd ved hjelp av hvilke som helst kjente midler, og silika inneholdt i disse suspensjoner kan være av en hvilken som helst kjent type, det vil si utfellingssilika, silikagel eller pyrogen silika.

5

Ved en første variant av fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen kan man gjennomføre det første trinn av behandlingen med suspensjoner enkelt oppnådd ved å bringe på forhånd syntetiserte silikapulvere i suspensjon, idet disse silika som allerede er angitt kan være av utfellingstype, silikagel eller pyrogen type.

Vanligvis gjennomføres denne suspensjon ved pH mellom 6 og 10 ved en temperatur på omtrent 80°C og da med et tørrstoffinnhold av silika på omtrent 10 vekt%.

Silika av utfellingstype, geltype eller pyrogen type nevnt i det foregående er produkter som er velkjent og lett syntetiserbare, som allerede nevnt i den foreliggende sammenheng.

20

Pyrogene silika kan således være oppnådd for eksempel ved hydrolyse av silisiumtetraklorid i en flamme med høy temperatur (1000°C) eller også ved hjelp av metoden med elektrisk lysbue. Slike produkter selges særlig av selskapet DEGUSSA under handelsnavnet AEROSIL eller av selskapet CABOT under handelsnavnet CABOSIL.

Med hensyn til silika produsert ved våt-metode (silikageler, utfellingssilika) oppnås disse vanlig som vel kjent ved omsetning mellom et alkalimetallsilikat og et surgjørende middel som saltsyre, svovelsyre eller kullsyre, og dette fører til dannelse av en suspensjon av silika eller en silikagel.

Denne reaksjon kan gjennomføres på hvilken som helst måte (tilsetning av syren til en beholder med silikat, samtidig tilsetning av alle komponenter eller delvis tilsetning av syre og silikat til en beholder med vann eller oppløsninger av silikat, moding, etc.), idet valget hovedsakelig foretas

som funksjon av de fysiske egenskaper i det silika som man ønsker å oppnå.

Man skjelner på klassisk måte mellom utfellingssilika og
5 silikageler alt etter vanlige og kjente kriterier og særlig
at utfellingssilika har en meget bred fordeling av porer på
grunn av en diskontinuerlig struktur, mens gelene i mot-
setning til dette har en tredimensjonal kontinuerlig
struktur. Utfellingssilika utfelles vanlig ved pH omtrent 7
10 eller ved basisk pH mens gelene er oppnådd ved pH som vanlig
er sur eller sterkt sur.

Ved slutten av utfellingstrinnet fortsetter man med et
separeringstrinn for silika fra reaksjonsblandingen ved hjelp
15 av alle kjente midler som for eksempel vakuumfilter eller
filterpresse.

Man oppnår da en silikakake som om nødvendig vaskes.

20 Denne kake i oppdelt tilstand eller suspensjon fra fjerningen
fra filteret tørkes ved hjelp av kjente midler, særlig ved
forstøvning. Det tørkede produkt males om nødvendig for
oppnåelse av ønsket granulometri.

25 En fremgangsmåte for fremstilling av utfellingssilika hvor
morfologien er særlig egnet for en anvendelse som fyllstoff
for papir er for eksempel beskrevet i den franske patent-
søknad 89-08874 (tilsvarende europeisk patentsøknad
90401818-1).

30

I henhold til denne patentsøknad fremstilles et silika med
styrt porøsitet og som er særlig egnet for anvendelse
innenfor papirindustrien, på følgende måte:

35 - man tilsetter samtidig, slik at pH i blandingen holdes
konstant på en verdi mellom 7 og 10, et alkalimetallsilikat
på den ene side og på den annen side en syre, i en kolloidal
dispersjon av silika, og da om nødvendig i nærvær av en
elektrolytt,

denne kolloidale dispersjon oppnås for eksempel ved oppvarming ved 60 til 95°C av en vandig oppløsning av alkali-metallsilikat, og i denne oppløsning tilsettes en syre inntil oppnåelse av en pH mellom 8 og 10 og foretrukket omtrent 9,5,

5

- ved slutten av den samtidige tilsetning oppnås en suspensjon av silika,

- deretter nedsettes pH i denne suspensjon ved tilsetning av syre slik at pH blir mellom 3 og 7 og særlig mellom 5 og 5,5,

10

- silika separeres fra reaksjonsblandingen særlig ved filtrering,

- man fortsetter med en kraftig vasking av filterkaken særlig ved hjelp av avionisert vann,

15

- filterkaken fjernes fra filteret og tørkes for eksempel ved forstøvningstørking.

20

De suspensjoner av silika med hvilke det første trinn av fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen gjennomføres, kan også være oppnådd ved å bringe forsyntetiserte silikapulvere i suspensjon i samsvar med den første variant omhandlet i det foregående.

25

Ved en andre mulig variant av fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen blir suspensjoner som har vært underkastet det første trinn med overflatebehandlingens tilsvarende suspensjoner av silika oppnådd ved en vanlig metode for syntese av silika ved våt-metode som omhandlet i det foregående. En slik suspensjon kan da enten være suspensjonen oppnådd ved slutten av utfellingen og før filtrering eller silikagelen, eller suspensjonen av silika oppnådd etter fjernelse av filterkaken.

35

Ved denne andre variant henføres fremgangsmåten for silika i samsvar med oppfinnelsen faktisk til en klassisk fremgangsmåte for syntese av silika ved våt-metode hvor man

enkelt i forbindelse med ett av dens trinn (avsluttet utfelling og/eller fjernelse av filterkaken) integrerer en supplerende behandling som angitt mer detaljert i det følgende.

5

I dette tilfellet tilsvarer det eller de foregående eller etterfølgende trinn ved behandlingen i samsvar med oppfinnelsen hverken mer eller mindre enn klassiske og kjente trinn som anvendes i en hvilken som helst fremgangsmåte for fremstilling av silika ved våt-metode.

10

Det er da viktig å bemerke at silika i samsvar med oppfinnelsen oppnådd ved en slik fremgangsmåte ikke er forskjellig fra silika som kan være oppnådd ved den samme fremgangsmåte men uten anvendelse av supplerende behandling, og bare med hensyn til enkelte karakteristikk av overflatekjemien og ikke med hensyn til de fysiske egenskaper.

15

Det følger at for oppnåelse av silika i samsvar med oppfinnelsen og med egenskaper for struktur eller morfologi som ønskes, er det tilstrekkelig å anvende en klassisk og kjent fremgangsmåte for fremstilling av utfellingssilika som man vet fører til silika med de ønskede fysiske egenskaper, men hvori man ytterligere har integrert behandlingstrinnet i samsvar med oppfinnelsen. Det bemerkes endelig at denne tilsvarighetsregel mellom de fysiske egenskaper av silika som ennå ikke er behandlet på den ene side og på den annen side silika som er behandlet også gjelder ved den første variant for fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen.

20

25

30

Suspensjoner av silika som behandles i samsvar med oppfinnelsen og som er oppnådd ved hjelp av den ene eller den andre av de varianter som er omhandlet i det foregående, kan ha et silikainnhold varierende fra 5 til 50 vekt% og foretrukket mellom 10 og 30 vekt%.

35

I samsvar med oppfinnelsen skal pH i disse suspensjoner være lavere enn eller lik 8. Om nødvendig bringes da pH i den initiale suspensjon til en slik verdi ved tilsetning av syre.

- 5 I samsvar med oppfinnelsen behandles da de ovennevnte suspensjoner av silika med minst et organisk eller uorganisk salt av et i det minste toverdi metallelement.

Blant de toverdige metallelementer som anvendes kan mer
10 spesielt nevnes jordalkalimetallelementer som for eksempel magnesium, kalsium, strontium og barium, sjeldne jordmetaller som for eksempel lantan, serium og yttrium som her anføres som sjeldent jordmetall, titan, zirkonium, jern, nikkel, sink og aluminium.

15 Ved en spesiell og foretrukket utførelsesform av behandlingen i samsvar med oppfinnelsen anvendes aluminium som metallelement.

- 20 I samsvar med oppfinnelsen kan disse elementer foreligge i form av deres organiske eller uorganiske salter.

Som organiske salter kan særlig nevnes salter av karboksylsyrer eller polykarboksylsyrer, som for eksempel eddiksyre,
25 sitronsyre, vinsyre eller oksalsyre.

Som uorganiske salter kan særlig nevnes halogenider og oksyhalogenider som for eksempel klorider og oksyklorider, nitrater, fosfater, sulfater og oksysulfater.

30 I praksis innføres metallsaltene i suspensjonene av silika i form av oppløsninger, generelt vandige oppløsninger. Disse salter kan selvfølgelig innføres i form av faststoff idet deres oppløsning foregår etter kontakten med dispersjonen av
35 silika. Foretrukket innføres oppløsninger av metallsalter gradvis i suspensjonen av silika i et eller flere trinn for å oppnå en ganske homogen behandling.

Mengden av metallelement som innføres i suspensjonen av silika kan variere innen meget vide grenser.

I praksis kan det anvendes en mengde metallelement slik at
5 med hensyn til det endelige behandlede silika gjenfinnes
elementet i en mengde på 0,01 til 30 vekt%, og særlig mellom
0,5 og 5 vekt%, bundet til overflaten av silika.

Blandingen mellom suspensjonene av silika og metallsalter kan
10 gjennomføres ved en temperatur fra vanlig temperatur til
100°C og foretrukket ved en temperatur over 60°C. Tempera-
turer mellom 60 og 80°C egner seg særlig godt.

Under innføringen av metallsaltet avtar pH i reaksjons-
15 blandingen gradvis.

Etter at innføringen av metallsaltene avsluttes, bringes i et
andre trinn pH i reaksjonsblandingen til en verdi over eller
lik 3,5.

20

Denne økning av pH gjennomføres ved tilsetning av en base til
reaksjonsblandingen, for eksempel ved hjelp av en oppløsning
av natriumhydroksyd eller ammoniakk.

25 Temperaturen i reaksjonsblandingen under dette andre trinn er
fordelaktig den samme som ble anvendt for å gjennomføre det
første trinn i behandlingen.

Ved slutten av det andre trinn kan det være fordelaktig å
30 anordne en modning av reaksjonsblandingen. Denne modning
skjer da vanlig ved den temperatur hvorunder det andre trinn
i behandlingen (trinnet med økning av pH) ble gjennomført.
Varigheten av modningen kan være fra noen minutter til noen
timer, foretrukket fra 10 minutter til 1 time.

35

Eventuelt kan man ved slutten av det andre trinn eller den
nevnte modning til slutt anordne en siste innstilling av pH,
idet den siste innstilling er bestemt til å fiksere pH i det
endelige silika som funksjon av dets påtenkte anvendelse.

Ved slutten av behandlingen i samsvar med oppfinnelsen blir det behandlede silika så separert fra reaksjonsblandingen ved hjelp av kjente midler som vakuumfiltrering eller filterpresse.

5

Man oppnår da en kake av behandlet silika som om nødvendig kan vaskes for eksempel med avionisert vann.

Denne kake av behandlet silika, eller hvis den fjernes, suspensjonen fra fjernelsen av det behandlede silika, tørkes ved hjelp av kjente midler, særlig ved forstøvningstørking. Det tørkede produkt males om nødvendig for oppnåelse av den ønskede granulometri.

15 Som allerede anført konstaterer man da at de siste trinn ved fremgangsmåten for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen bare er gjennomføring av de klassiske trinn som gjennomføres ved alle fremgangsmåter for syntese av silika ved våt-metode.

20

Ved slutten av fremgangsmåten for syntese i samsvar med oppfinnelsen oppnås silika hvis overflatekjemi er dypt modifisert i forhold til tidligere kjent klassisk silika.

25 Den kjemiske doping med metallelement som er gjennomført ved overflaten av silika medfører en modifikasjon av antallet og naturen av overflateseter, som kan være kationiske eller anioniske, idet denne modifisering fører til en forbedring av egenskapene av silika, noe som vil fremgå klart av de etter-
30 følgende eksempler.

De parametre som tillater å styre, det vil si øke eller nedsette, antallet av og mengdeforholdet mellom kationiske og anioniske seter ved overflaten av silika i samsvar med
35 oppfinnelsen er hovedsakelig følgende: innholdet av innførte metallelementer; initial pH i suspensjonen av silika som behandles, det vil si pH som foreligger før man eventuelt har bragt denne til en verdi lavere enn eller lik 8 for å gjennomføre behandlingen; pH i suspensjonen klar for

behandling; og pH oppnådd når man går frem med økning av pH i den behandlede suspensjon (trinn b i prosessen).

Man bemerker til slutt at suspensjonene (eller slurriene) av silika som oppnås enten ved direkte suspensjon av silika i samsvar med oppfinnelsen eller ved slutten av trinn (a) og (b) av behandlingen i samsvar med oppfinnelsen forklart i det foregående, utgjør i seg selv særlig interessante blandinger.

Disse suspensjoner av behandlet silika har faktisk den særlige fordel at de er meget stabile over tid og geldanner ikke.

Dette letter sterkt transport og lagring av suspensjoner av silika med henblikk på deres direkte anvendelse som belegningsbad for papir.

Det er tidligere vist for eksempel i den franske patentsøknad FR 2 627 176 at man, for unngåelse av tendensen til sedimentasjon og geldannelse av suspensjoner av silika, er nødt til å tilsette forskjellige tilsetningsmidler. Suspensjoner av silika behandlet i samsvar med den foreliggende oppfinnelse tillater da unngåelse av de ulemper som er knyttet til en slik anvendelse.

For ytterligere å øke stabiliteten av suspensjoner i samsvar med oppfinnelsen er det vanlig fordelaktig å foreta en våtmaling, særlig ved hjelp av en kulemølle, av suspensjonene for å bringe partikkelstørrelsen av silika til en passende størrelse.

Eksempler som illustrerer oppfinnelsen skal gis, såvel som en definisjon av tester anvendt for kvantifisering av på den ene side adsorbsjonsevnen og på den annen side den kjemiske retensjon av silika.

Beskrivelse av trykkfarge-adsorbsjonstest.

Trykkfarger tilsvarende hver elementærfarge, nemlig magenta, gult og blått (HEWLETT PACKARD trykkfarger) fortynnes hundre ganger i ionerenset vann. Man oppnår da tre initiale oppløsninger M, J og B.

5

Man innfører 1 g silika i 10 ml av hver av de tre oppløsninger og foretar omrøring i 5 minutter ved 25°C.

Suspensjonene sentrifugeres deretter ved 7500 omdreining/10 minutt i 30 minutter og supernatantene filtreres på milliporefilter 0,22 mikrometer.

Konsentrasjonene av trykkfarge som forblir i oppløsning etter adsorbsjon bestemmes ved synlig spektrofotometri ved 315 følgende bølgelengder: 548, 360 og 630 nm. Graden av adsorbent fargestoff bestemmes av forholdet:

$\% \text{ ads} = (\text{området av supernatanttopp-området av topp for opprinnelig oppløsning}) \times 100.$

20 **Beskrivelse av kjemisk retensjonstest for silika på cellulose.**

Denne test består i å måle mengden av silika tilbakeholdt ved kjemisk adsorbsjon på fibre av en cellulose under anvendelse25 av en protokoll beskrevet mer detaljert av Unbehend J.E i Tappi 1977,60(7)110-112 og modifisert for nødvendig tilpasning av silikaretensjon. Silika males nødvendig til en midlere diameter på høyst 5,0 mikrometer (målt på et apparat av type CILAS). Målingene gjennomføres på en cellulose med30 sammensetning 40 % løvtrevirke og 60 % bartrevirke med kationisk behov lik 74 mikroekvivalenter/g cellulose.

En suspensjon x fremstilles ved dispersjon i 300 g rensset vann av en masse på 10 g (nøyaktig målt) tørket cellulose med35 sammensetning 40 % løvtrevirke/60 % bartrevirke. Denne suspensjon homogeniseres under omrøring med en hastighet på 1500 omdreining/1500 minutt under anvendelse av en turbin av type "deflokkuleringsturbin" i 45 minutter ved 25°C. En oppløsning Y fremstilles ved oppløsning i 189 g rensset vann

av en masse på 1 g (nøyaktig målt) mikronisert silika (ζ middel $< 5 \mu\text{m}$) og tørkes i 12 timer ved 120°C .

5 Oppløsningen Y innlemmes deretter i suspensjon x hele tiden under omrøring, for å oppnå en god homogenisering av blandingen. pH innstilles til en verdi på 6,0 ved hjelp av en oppløsning av natriumhydroksyd eller svovelsyre 0,10 M/l.

10 Blandingen deflokkuleres i 30 minutter ved 25°C og helles deretter ut i et apparat av type Jar Mark 4. Suspensjonen omrøres ved 600 omdreininger/minutt i 10 minutter. Suspensjonen blir deretter filtrert under omrøring og under vakuum for gjenvinning av 100 ml filtrat E.

15 På samme måte fremstilles en referansesuspensjon ved å dispergere 10,0 g cellulose i 490 g vann. Denne suspensjon homogeniseres under omrøring med en hastighet på 1600 omdreininger/minutt under anvendelse av en turbin av type "deflokkulerende turbin" i 45 minutter ved 25°C . pH
20 innstilles til en verdi på 6,0 ved hjelp av en oppløsning av natriumhydroksyd eller svovelsyre 0,10 M/l og blandingen deflokkuleres i 30 minutter ved 25°C og helles deretter ut i et apparat av type Jar Mark 4. Suspensjonen omrøres ved 600 omdreininger/minutt i 10 minutter. Suspensjonen filtreres
25 deretter under omrøring og under vakuum for gjenvinning av 100 ml filtrat R.

De 100 ml av filtrat R anbringes i en digel med masse m_0 på forhånd kalsinert ved 900°C i 5 timer og avkjølt i en
30 eksikator og dermed blir massen av sammenstillingen m_1 . Sammenstillingen bringes til 120°C i 12 timer i et luftet skap for å fjerne alt vann og dette gir massen m_2 av sammensetningen oppnådd etter tørking. Denne kalsineres deretter ved 900°C i 5 timer og veies etter avkjøling i en
35 eksikator, og dette gir m_3 som massen av digelen + silika.

Den samme operasjon gjennomføres for filtratet E. Omtrent 100 ml filtrat E anbringes i en digel med masse M_0 på forhånd kalsinert ved 900°C i 5 timer og avkjølt i en eksikator, og

dette gir massen M_1 av sammenstillingen. Sammenstillingen bringes til 120°C i 12 timer i et luftet skap for å fjerne alt vann og dette gir M_2 av sammenstillingen oppnådd etter tørking. Denne kalsineres deretter ved 900°C i 5 timer og veies etter avkjøling i en eksikator, og dette gir M_3 som massen av digel + silika.

Prosentandelen av uorganisk masse ekstrahert fra cellulosen ved denne metode og innholdet i filtratet bestemmes ved hjelp av følgende ligning:

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

Retensjonsgraden uttrykt som forholdet mellom massen av silika adsorbent på cellulosefibre og innført silika er gitt ved ligningen:

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

Eksempel 1 (referanseeksempel).

I en reaktor utstyrt med et system for temperaturregulering og pH og et omrøringssystem av type Mixel innføres 3,33 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l og molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,5$ og 16,66 l ionebyttet vann med ledningsevne $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Etter å ha igangsatt omrøring (350 omdreining/ minutt), oppvarmes beholderen etablert på denne måte ved 85°C .

Når denne temperatur er oppnådd fortsetter man med tilsetning av 2,20 l svovelsyre med konsentrasjon 80 g/l med konstant tilført mengde på 0,420 l/minutt for å bringe pH til 9,2.

Man fortsetter deretter med samtidig tilsetning av 33,37 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l med molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,5$ og tilførselsmengde 0,660

l/minutt og 22,70 l svovelsyre med 80 g/l. Tilførselen av svovelsyre innstilles slik at pH i reaksjonsblandingen opprettholdes ved konstant verdi 9,0.

5 Etter 50 minutters tilsetning stanses tilsetningen av natriumsilikat og man fortsetter tilsetningen av svovelsyre i en tilførselsmengde på 0,420 l/minutt inntil pH i reaksjonsblandingen stabiliseres ved 5,0. Deretter gjennomføres en modning i 15 minutter ved denne pH. Under modningen opprett-

10 holdes pH ved 5,0 ved tilsetning av syre. Ved avsluttet modning bringes pH til 4,5 ved tilsetning av svovelsyre i en tilførselsmengde på 0,494 l/minutt og man gjennomfører deretter en modning i 10 minutter ved denne pH.

15 Etter opphør av oppvarmingen filtreres blandingen og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Filterkaken blir deretter tatt ut for å danne en slurry med 20 % silika.

20 Silika tørkes ved forstøvning. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm . De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

25

Eksempel 2: Fremstilling av et silika dopet med 9 vekt% aluminium.

10 kg slurry med 20 % silika, fra eksempel 1, dispergeres i

30 vann for å danne en suspensjon med 10 % silika. Denne suspensjon oppvarmes deretter ved 65°C. Når denne temperatur er oppnådd innstilles pH i slurrien til 7,0 ved tilsetning av en vandig oppløsning av natriumhydroksyd 180 g/l. Man fortsetter med tilsetning av 5,5 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ på 450 g/l i en tilførselsmengde på 0,550 l/minutt. Man fortsetter med en tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,560 l/minutt for å bringe pH i den derved oppnådde

reaksjonsblanding til 7,5. Man foretar deretter en modning i 60 minutter ved 65°C.

Ved slutten av modningen innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,0 ved tilsetning av svovelsyre med 80 g/l og man gjennomfører deretter en modning i 10 minutter ved denne pH.

Etter stans i oppvarmingen filtreres blandingen, og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 2000 μ S/cm. Kaken fjernes deretter for å danne en slurry med 25 % silika.

En del av silikaslurrien oppnådd på denne måte tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av et pulver. Man foretar endelig en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μ m. De fysiske-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Den annen del av slurrien males i en kulemølle av type "NETSCH" utstyrt med en beholder på 1,2 l fylt med 960 ml kuler av magnesiumholding aluminiumoksyd med diameter 1,2 mm. Malingen gjennomføres ved en hastighet på 2500 omdreining/ minutt og en tilførselsmengde på 10 l/time. Egenskapene av silikaslurrien oppnådd på denne måte er følgende:

Tørrstoffinnhold vekt%:	25
Midlere diameter i μ m:	3,0
Plastisk viskositet i mPa.s.:	22
Strømningsterskel Pa:	5
Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 3: Fremstilling av et silika dopet med 25 vekt% zirkonium.

35

10 kg slurry med 20 % silika, fra eksempel 1, dispergeres i vann for å danne en suspensjon med 6 % silika. Denne suspensjon oppvarmes deretter ved 65°C. Når denne temperatur er oppnådd innstilles pH i slurrien til 6,0 ved tilsetning av

en vandig oppløsning av natriumhydroksyd med 180 g/l. Man fortsetter med tilsetning av 6,7 l av en oppløsning av zirkoniumoksyklorid ($ZrOCl_2$) med 1,12 mol/l Zr i en tilførselsmengde på 0,100 l/minutt. Etter en modning i 10 minutter innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,0 ved tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,300 l/minutt og man gjennomfører deretter en siste modning i 60 minutter ved 65°C.

Etter stans av oppvarmingen filtreres blandingen og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann. Kaken fjernes deretter fra filteret og tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av et pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm . De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Eksempel 4: Fremstilling av et silika dopet med 15 vekt% titan.

10 kg slurry med 20 % silika, fra eksempel 1, dispergeres i vann for å danne en suspensjon med 10 % silika. Denne suspensjon oppvarmes deretter ved 65°C. Når denne temperatur er oppnådd innstilles pH i slurrien til 6,0 ved tilsetning av en vandig oppløsning av natriumhydroksyd med 180 g/l. Man fortsetter med tilsetning av 1,19 kg titanoksysulfat ($TiOSO_4$) i en tilførselsmengde på 0,100 l/minutt. Etter en modning i 10 minutter innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,0 ved tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,200 l/minutt og man gjennomfører deretter en siste modning i 60 minutter ved 65°C.

Etter stans av oppvarmingen filtreres blandingen og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann. Filterkaken fjernes deretter fra filteret og tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av et pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm . De fysisk-

kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Eksempel 5: Fremstilling av et silika dopet med 12 vekt%

5 kalsium.

10 kg slurry med 20 % silika, fra eksempel 1, dispergeres i vann for å danne en suspensjon med 10 % silika. Denne suspensjon oppvarmes deretter ved 65°C. Når denne temperatur er oppnådd innstilles pH i slurrien til 6,0 ved tilsetning av en vandig oppløsning av natriumhydroksyd 180 g/l. Man fortsetter deretter med tilsetning under omrøring av 1,22 kg kalsiumnitrat. Etter en modning i 30 minutter innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,0 ved tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,200 l/minutt og man gjennomfører deretter en siste modning i 60 minutter ved 65°C.

Etter opphør av oppvarmingen filtreres blandingen og den oppnådde filterkake vaskes med ionebyttet vann. Filterkaken fjernes deretter fra filteret og tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av et pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 µm. De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Eksempel 6: Fremstilling av et silika dopet med 9 vekt% aluminium.

30 I en reaktor utstyrt med et system for regulering av temperatur og pH og et system for omrøring av type Mixel innføres 3,33 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l og molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,5$ og 16,66 l ionebyttet vann med ledningsevne 1 µS/cm. Etter å ha igangsatt omrøring (350 omdreininger/minutt) oppvarmes den derved oppnådde beholder ved 85°C. Når denne temperatur er oppnådd fortsetter man med tilsetning av svovelsyre med konsentrasjon på 80 g/l med konstant tilførsel på 0,420 l/minutt for å bringe pH til 9,0.

Man fortsetter deretter med samtidig tilsetning av 33,37 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l med molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,5$ og tilførselsmengde på 0,660 l/minutt og 22,70 l svovelsyre med 80 g/l. Tilførselsmengden
5 for svovelsyre innstilles slik at pH i reaksjonsblandingen opprettholdes ved en konstant verdi 9,0. Etter 50 minutters tilsetning stanses tilsetningen av natriumsilikat og man fortsetter tilsetningen av svovelsyre i en tilførselsmengde på 0,420 l/minutt inntil pH i reaksjonsblandingen
10 stabiliseres ved 5,5. Under denne fase reguleres temperaturen i blandingen til 65°C. Man gjennomfører deretter en modning i 15 minutter ved denne pH. Under modningen opprettholdes pH ved 5,5 ved tilsetning av syre. Ved slutten av modningen underkastes silika en overflate-
15 behandling etter følgende protokoll:

Når temperaturen i reaksjonsblandingen når 65°C tilsettes 15 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3,18\text{H}_2\text{O}$ på 450 g/l i en tilførselsmengde på 0,720
20 l/minutt. Man fortsetter med en tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,560 l/minutt for å endre pH i den derved dannede reaksjonsblanding til 7,5. Man foretar deretter en modning i 60 minutter ved 65°C.

25 Ved slutten av modningen innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,2 ved tilsetning av svovelsyre med 80 g/l hvorefter det gjennomføres en modning i 15 minutter.

Etter opphør av oppvarming filtreres blandingen, og den
30 oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Filterkaken blir deretter spylt ut til å danne en slurry med 25 % silika.

En del av den således oppnådde silikaslurry tørkes ved
35 forstøvning for oppnåelse av et silika i form av pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm .

De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Den annen del av slurrien males i en kulemølle av type NETSCH utstyrt med en beholder på 1,2 l fylt med 960 ml magnesiumholdig aluminiumoksyd med størrelse 1,2 mm. Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdreinger/minutt og en tilførselsmengde på 10 l/time. Egenskapene av den derved oppnådde silikaslurry er følgende:

10	Tørrstoffinnhold vekt%:	25
	Midlere diameter μm :	3,0
	Plastisk viskositet i mPa.s.:	20
	Strømningsterskel Pa:	0
15	Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 7: Fremstilling av et silika dopet med 19 vekt% aluminium.

20 En silikadispersjon fremstilles som i eksempel 6.

Når temperaturen i reaksjonsblandingen når verdien 65°C tilsettes 30 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ på 450 g/l i en tilførselsmengde på 25 1,20 l/minutt. Man fortsetter med en tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,560 l/minutt for å endre pH i den oppnådde blanding til 6,5. Deretter foretas en modning i 60 minutter ved 65°C .

30 Ved avsluttet modning innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,2 ved tilsetning av svovelsyre med 80 g/l hvorefter det foretas en modning i 15 minutter.

Etter stans i oppvarmingen filtreres blandingen og den 35 oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$. Filterkaken blir deretter spylt fra filteret for å danne et slurry med 25 % silika.

En del av den således oppnådde silikaslurry tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av et pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm .

5

De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Den andre del av slurrien males i en kuleemølle av type "NETSCH" ustyrt med en beholder på 1,2 l fylt med 960 ml magnesiumholdige aluminiumoksydkuler med størrelse 1,2 mm. Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdreining/minute og en tilførselsmengde på 10 l/time. Egenskapene av silikaslurrien oppnådd på denne måte er følgende:

15

Tørstoffinnhold vekt%:	25
Midlere diameter μm :	3,0
Plastisk viskositet i mPa.s:	20
20 Strømningsterskel Pa:	0
Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 8: Fremstilling av silika dopet med 1 vekt% aluminium.

25

En dispersjon av silika fremstilles som i eksempel 6.

Når temperaturen i reaksjonsblandingen når 75°C tilsettes 1,61 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ på 450 g/l i en tilførselsmengde på 0,075 l/minute. Man fortsetter med tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,250 l/minute for å endre pH i den derved dannede blanding til 8,0. Deretter gjennomføres en modning i 60 minutter ved 75°C.

35

Ved avsluttet modning innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,2 ved tilsetning av svovelsyre med 80 g/l hvoretter det gjennomføres en modning i 15 minutter.

Etter stans i oppvarmingen filtreres blandingen, og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Filterkaken spyles deretter ut for å danne en slurry med 25 % silika.

5

En del av silikaslurrien oppnådd på denne måte tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm .

10

De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Den andre del av slurrien males i en kulemølle av type

15

"NETSCH" utstyrt med en beholder på 1,2 l fylt med 960 ml magnesiumholdig aluminiumoksydkuler med diameter 1,2 mm.

Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdreining/ minutt og en tilførselsmengde på 10 l/time.

Egenskapene av den således oppnådde silikaslurry er følgende:

20

Tørrstoffinnhold vekt%:	25
Midlere diameter μm :	3,0
Plastisk viskositet i mPa.S:	15
Strømningsterskel Pa:	0
25 Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 9: Fremstilling av et silika dopet med 5 vekt% aluminium.

30

I en reaktor utstyrt med et system for regulering av temperatur og pH og et system Mixel for omrøring innføres 4,52 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l og et molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,42$ og 12,48 l ionebyttet vann med ledningsevne 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Etter å ha igangsatt omrøring (350 omdreining/ minutt) blir beholderinnholdet dannet på denne måte oppvarmet til 90°C. Når denne temperatur er nådd fortsettes tilsetning av svovelsyre med konsentrasjon på 80 g/l med en konstant tilførselsmengde 0,420 l/minutt for å endre pH til 9,0.

35

Man fortsetter deretter med samtidig tilsetning av 33,37 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l med molart forhold $\text{SiO}_2/\text{NaO}=3,42$ og tilførselsmengde på 0,660 l/minutt og 23,30 l svovelsyre med 80 g/l. Tilførselen av svovelsyre innstilles slik at pH i reaksjonsblandingen opprettholdes ved konstant verdi på 9,0. Etter 50 minutters tilsetning stanses tilsetningen av natriumsilikat og man fortsetter tilsetningen av svovelsyre i en tilførselsmengde på 0,420 l/minutt inntil pH i reaksjonsblandingen stabiliseres ved 5,5. Under denne fase styres temperaturen i blandingen ved 75°C. Man gjennomfører deretter en modning i 15 minutter ved denne pH. Under modningen opprettholdes pH ved 5,5 ved tilsetning av syre. Ved avsluttet modning underkastes det oppnådde silika en overflatebehandling ved hjelp av følgende protokoll:

Når temperaturen i reaksjonsblandingen når 75°C tilsettes 7,40 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ og 450 g/l i en tilførselsmengde på 0,720 l/minutt. Man fortsetter deretter med tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,560 l/minutt for å endre pH i reaksjonsblandingen oppnådd på denne måte til 8,0. Deretter foretas en modning i 60 minutter ved 75°C.

Ved avsluttet modning innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,2 ved tilsetning av svovelsyre med 80 g/l hvorefter man gjennomfører en modning i 15 minutter.

Etter stans i oppvarmingen filtreres blandingen, og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kaken spyles deretter ut fra filteret for å danne en slurry med 25 % silika.

En del av slurrien oppnådd på denne måte tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for å oppnå en midlere diameter på 3 μm .

De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Den andre del av slurrien males i en kulemølle av type NETSCH
 5 utstyrt med en beholder på 1,2 l utstyrt med 960 ml
 magnesiumholdige aluminiumoksydkuler med diameter 1,2 mm.
 Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdrei-
 ninger/minutt og i en tilførselsmengde på 10 l/time.
 Egenskapene av den derved oppnådde silikaslurry er følgende:

10

Tørrestoffinnhold vekt%:	25
Midlere diameter μm :	3,0
Plastisk viskositet i mPa.s:	15
Strømningsterskel Pa:	0
15 Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 10: Fremstilling av et silika dopet med 3,1 vekt% aluminium.

20 I en reaktor utstyrt med et system for regulering av
 temperatur og pH og et system "Mixel" for omrøring innføres
 5,30 l natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l
 og et molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,32$ og 10,00 l ionebyttet vann
 med ledningsevne 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Etter å ha igangsatt omrøring (350
 25 omdreininger/minutt) ble blandingen oppnådd på denne måte
 oppvarmet ved 90°C. Når denne temperatur er oppnådd
 fortsettes tilsetning av svovelsyre med konsentrasjon 80 g/l
 i en konstant mengde på 0,38 l/minutt for å endre pH til 9,2.

30 Man fortsetter deretter med samtidig tilsetning av 44,70 l
 natriumsilikat med konsentrasjon av silika på 130 g/l med
 molart forhold $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,32$ og tilførselsmengde 0,745
 l/minutt og 32,10 l svovelsyre med 80 g/l. Tilførselsmengden
 for svovelsyre innstilles slik at pH i reaksjonsblandingen
 35 holdes ved konstant verdi på 9,0. Etter 60 minutters
 tilsetning stanses tilsetningen av natriumsilikat og man
 fortsetter tilsetningen av svovelsyre i en tilførselsmengde
 på 0,350 l/minutt inntil pH i reaksjonsblandingen
 stabiliseres ved 5,0. Under denne fase reguleres

temperaturen i reaksjonsblandingen ved 75°C. Man foretar deretter en modning i 30 minutter ved denne pH. Under modningen opprettholdes pH ved 5,0 ved tilsetning av syre. Ved avsluttet modning underkastes det oppnådde silika
5 overflatebehandling ved hjelp av følgende protokoll:

Når temperaturen i reaksjonsblandingen når verdien 75°C tilsettes 6,20 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ på 450 g/l og en tilførselsmengde på
10 0,720 l/minutt. Man fortsetter deretter med tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,560 l/minutt for å endre pH i den derved oppnådde reaksjonsblanding til 8,0. Man gjennomfører deretter en modning i 30 minutter ved 75°C.

15 Ved avsluttet modning innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,2 ved tilsetning av svovelsyre med 80 g/l hvorefter man gjennomfører en modning i 15 minutter.

Etter stans i oppvarmingen filtreres blandingen, og den
20 oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Filterkaken blir deretter spylt fra filteret for å danne en slurry med 35 % silika.

25 En del av den derved oppnådde silikaslurry tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av pulver. Man foretar til slutt en maling av det oppnådde silika på en luftstrålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm .

30 De fysisk-kjemiske egenskaper av det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

Den andre del av slurrien males på en kulemølle av type NETSCH utstyrt med en beholder på 1,2 l fylt med 960 ml
35 magnesiumholdige aluminiumoksydkuler med størrelse 1,2 mm. Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdreinger/minutt i en tilførelsmengde på 10 l/time. Egenskapene av silikaslurrien oppnådd på denne måte er følgende:

	Tørrstoffinnhold vekt%:	35
	Midlere diameter μm :	3,0
	Plastisk viskositet i mPa.s:	20
	Strømningsterskel Pa:	0
5	Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 11: Fremstilling av et silika dopet med 9 vekt% aluminium.

10 2 kg silika TIXOSIL 45 som selges av RHONE-POULENC dispergeres i 18 kg vann ved hjelp av mekanisk omrøring (turbinrøring med 1500 omdreininger/minutt) for å danne en suspensjon med 10 % silika. Den derved dannede suspensjon males i en kulemølle av type NETSCH utstyrt med en beholder
15 på 1,2 l fylt med 960 ml kuler av magnesiumholdig aluminium-oksyd på 1,2 mm. Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdreininger/minutt og en tilførselsmengde på 10 l/time.

Suspensjonen oppnådd etter maling oppvarmes deretter ved 65°C
20 og når denne temperatur er nådd innstilles pH i slurrien til 5,0 ved tilsetning av en vandig svovelsyreløsning med 80 g/l. Man fortsetter deretter tilsetning av 5,5 l oppløsning av aluminiumsulfat med konsentrasjon av $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ på 450 g/l i en tilførselsmengde på 0,550 l/minutt. pH i den
25 derved oppnådde reaksjonsblanding innstilles deretter til 7,5 ved tilsetning av NaOH med 180 g/l i en tilførselsmengde på 0,560 l/minutt. Man gjennomfører deretter en modning i 60 minutter ved 65°C. Ved avsluttet modning innstilles pH i reaksjonsblandingen til 4,0 ved tilsetning av svovelsyre med
30 80 g/l og man gjennomfører deretter en modning i 10 minutter ved denne pH. Etter stans i oppvarmingen filtreres blandingen, og den oppnådde filterkake vaskes med avionisert vann inntil det oppnås et filtrat med ledningsevne 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Filterkaken fjernes deretter fra filteret for å danne
35 en slurry med 20 % silika.

En del av den oppnådde silikaslurry tørkes ved forstøvning for oppnåelse av et silika i form av pulver. Man fortsetter endelig med en maling av det oppnådde silika på en luft-

strålemølle for oppnåelse av en midlere diameter på 3 μm . De fysiske-kjemiske egenskaper fra det derved oppnådde silika er oppført i den etterfølgende tabell I.

- 5 Den andre del av slurrien males i en kuleemølle av type "NETSCH" utstyrt med en beholder på 1,2 l fylt med 960 ml magnesiumholdige aluminiumoksydkuler med 1,2 mm størrelse. Malingen gjennomføres med en hastighet på 2500 omdreining/minutt og i en tilførselsmengde på 10 l/time.
- 10 Egenskapene av silikaslurrien oppnådd på denne måte er følgende:

	Tørrstoffinnhold vekt%:	20
	Midlere diameter μm :	3,0
15	Plastisk viskositet i mPa.s:	22
	Strømningsterskel Pa:	5
	Stabilitet etter 4 måneder:	ingen sedimentasjon

Eksempel 12:

20

Som sammenligning er det i tabell II oppført egenskapene av vanlige kommersielle silikatyper.

TABELL I
EGENSKAPER AV SILIKA

SILIKA	DOPE- MIDDEL	S BET m ² /g	OLJEOPPTAGNING ml/100g	POREVOLUM cm ³ /g	NC µM/m ²	NA µM/m ²	PZC	IR %	AE %
Eks.1	-	170	390	3,30	0,05	16	2,50	10	5
Eks.2 (a)	Al	160	370	4,20	1,50	10	4,00	52	75
Eks.3 (a)	Zr	160	370	4,20	1,70	11	4,20	60	85
Eks.4 (a)	Li	160	320	3,5	1,60	11	4,40	55	85
Eks.5 (a)	Ca	160	320	3,7	1,10	12	3,70	45	60
Eks.6 (b)	Al	160	370	4,60	1,65	10	4,50	70	90
Eks.7 (b)	Al	150	350	4,20	3,30	6	4,50	85	95
Eks.8 (b)	Al	175	360	4,80	0,50	12	3,20	40	55
Eks.9 (b)	Al	120	230	3,9	1,70	10	4,00	70	80
Eks.10 (b)	Al	60	130	1,90	1,80	10	4,00	70	80
Eks.11 (c)	Al	170	370	4,00	1,35	8	3,80	65	70

Opprinnelse for å behandle suspensjonen:

- (a) filterkake
- (b) utfellingsdispersjon
- (c) pulver

TABELL II
KOMMERSIELLE SILIKA

SILIKA	SBET m ² /g	NC μM/m ²	NA μM/m ²	PZC	TR %	AE %
FIXOSIL 331 (1)	175	0,00	16	2,60	5	0
ZEOSIL 77 (2)	180	0,00	15	2,50	5	0
ZEOSIL 113 (3)	100	0,00	16	2,50	5	0
SIPERNAT 22 (4)	200	0,03	10	2,50	6	0

(1) og (2) : silika som selges av RHONE-POULENC

(3) : silika som selges av HUBER Corp.

(4) : silika som selges av DEGUSSA

PATENTKRAV

1. Silika,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det har en overflate-
5 kjemi slik at dets antall av kationiske seter, uttrykt i
mikromol/m² silika, er over 0,05.
2. Silika som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet kationiske
10 seter er minst 0,1 mikromol/m².
3. Silika som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet kationiske
seter er mellom 0,2 og 60 mikromol/m².
- 15 4. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående
krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at dets nullpunktledning
(PZC) er mellom 2 og 9.
- 20 5. Silika som angitt i krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nullpunktledningen er
mellom 3 og 7.
- 25 6. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående
krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet anioniske
seter, uttrykt som mikromol/m² silika, er mellom 5 og 120.
- 30 7. Silika som angitt i krav 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet anioniske
seter er mellom 10 og 60 mikromol/m².
8. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående
35 krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet (antall
kationiske seter)/(antall kationiske seter + antall anioniske
seter) er mellom 0,1 og 0,6 og mer spesielt mellom 0,1 og
0,4.

9. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det har en spesifikk overflate BET på mellom 10 og 300 m²/g.

5

10. Silika som angitt i krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at overflaten BET er mellom 60 og 200 m²/g.

10 11. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det har en oljeopptagning DBP på mellom 80 og 500 cm³/100 g.

15 12. Silika som angitt i krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oljeopptagningen er mellom 100 og 400 cm³/100 g.

13. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående
20 krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det har et porevolum på mellom 1 og 10 cm³/g.

14. Silika som angitt i krav 13,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at porevolumet er mellom 2 og 5 cm³/g.

15. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder minst et toverdigg metallelement som er kjemisk bundet til dets overflate.

16. Silika som angitt i krav 15,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av metallelement er mellom 0,01 og 30 vekt%.

17. Silika som angitt i krav 16,
k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet er mellom
0,5 og 5 vekt%.

5 18. Silika som angitt i ett eller flere av kravene 15 til
17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallelementet er
valgt blant jordalkalimetaller, skjeldne jordmetaller,
yttrium, titan, zirkonium, jern, nikkel, sink og aluminium.

10

19. Silika som angitt i krav 18,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallelementet er
aluminium.

15 20. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående
krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det dreier seg om et
utfelt silika.

20 21. Fremgangsmåte for syntese av et silika som angitt i ett
eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den består i:

(a) en suspensjon av silika med pH høyst 8 underkastes en be-
25 handling med et organisk eller uorganisk salt av et i det
minste toverdige metallelement,

(b) deretter heves pH i reaksjonsblandingen ved slutten av
behandlingen til en verdi over eller lik 3,5,

30

(c) silika separeres fra den nevnte reaksjonsblanding, og

(d) til slutt tørkes det oppnådde silika.

35 22. Fremgangsmåte som angitt i krav 21,
k a r a k t e r i s e r t v e d at suspensjonen av silika
er oppnådd ved å anvende en suspensjon av et forhånds-
syntetisert silikapulver.

23. Fremgangsmåte som angitt i krav 21,
k a r a k t e r i s e r t v e d at suspensjonen av silika
er oppnådd ved uttagning av en filterkake fra en utfellings-
reaksjon av silika.

5

24. Fremgangsmåte som angitt i krav 21,
k a r a k t e r i s e r t v e d at suspensjonen av silika
er suspensjonen direkte oppnådd ved slutten av en utfellings-
reaksjon av silika.

10

25. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21
til 24,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske salt er
valgt blant salter av karboksylsyre og polykarboksylsyre og
15 at det uorganiske salt er valgt blant halogenider, oksy-
halogenider, nitrater, fosfater, sulfater og oksysulfater.

26. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21
til 25,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at det minst toverdige
metallelement er valgt blant jordalkalimetaller, skjeldne
jordmetaller, yttrium, titan, zirkonium, jern, nikkel, sink
og aluminium.

25 27. Fremgangsmåte som angitt i krav 26,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det minst toverdige
metallelement er aluminium.

28. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21
30 til 27,

k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen gjennom-
føres ved en temperatur mellom omgivelsestemperatur og 100°C
og foretrukket ved en temperatur mellom 60 og 80°C.

35 29. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21
til 28,

k a r a k t e r i s e r t v e d at ved slutten av trinn
(b) foretas en modning av reaksjonsblandingen.

30. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21 til 29,
k a r a k t e r i s e r t v e d at etter avsluttet trinn (b) eventuelt etterfulgt av en modning foretas en innstilling
5 av pH i reaksjonsblandingen for å fiksure pH i silika ferdigprodukt.
31. Silikasuspensjon,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et silika
10 som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 20.
32. Silikasuspensjon,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er oppnådd ved utøvelse av trinn (b) og før utøvelse av trinn (c) av en
15 fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21 til 30.
33. Silikasuspensjon,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er oppnådd ved gjennomføring av trinn (c) og før gjennomføring av trinn (d)
20 av en fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 21 til 30.
34. Anvendelse av et silika som angitt i ett eller flere av
25 kravene 1 til 20 som fyllstoff i papir.
35. Anvendelse av en silikasuspensjon som angitt i ett eller flere av kravene 31 til 33 som belegningsbad for papir.