



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 74084
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenttihallitus
Patentti- ja rekisterihallitus 12.10.2007

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 H 3/62 // B 01 D 19/04,
D 21 C 3/28, D 21 D 3/00,
D 21 H 3/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning 823146
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 10.09.82
(23) Aikupäivä - Giltighetsdag 03.12.81
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 10.09.82
(44) Nähtäväsipanon ja kuuljulkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/US81/01620
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet 12.01.81
USA(US) 224149

- (71) Ecolab Inc., Delaware, US; Ecolab Center, St. Paul, Minnesota, USA(US)
(72) James E. Maloney, Eagan, Minnesota,
Thomas R. Oakes, Stillwater, Minnesota, USA(US)
(74) Oy Borenius & Co Ab
(54) Hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti, niitä sisältävät seokset ja menetelmät niiden valmistamiseksi ja käyttämiseksi - Hydrofobisk kisel-dioxid eller silikat, blandningar som innehåller av dessa och förfaran-den för framställning och användning av dem

(57) Tiivistelmä

Silikonია oleva vaahdonpoistoseos, joka sisältää piidioksidiä tai silikaattia, joka on tehty hydrofobiseksi käsittelemällä hydrofobisella alkoholilla lämpötilassa yli 100 °C, kunnes piidioksidi tai silikaatti reagoivat hydrofobisessa alkoholissa, ja mainittua silikonია, vaahdonpoistoaainetta ja vedetöntä nestemäistä kantoainetta sisältävän vaahdonpoistoseoksen käyttö.

(57) Sammandrag

En silikon innehållande skumeliminering blandning innehållande kisel-dioxid eller silikat och gjord hydrofob genom behandling med en hydrofob alkohol vid en temperatur över 100 °C, tills kisel-dioxiden eller silikatet reagerar i den hydrofoba alkoholen, och användningen av en skumeliminering blandning innehållande nämnda silikon, skumeliminering ämne och ett vattenfritt vätskeformigt bärämne.

Hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti, niitä sisältävät seokset ja menetelmät niiden valmistamiseksi ja käyttämiseksi. Hydrofobisk kiseldioxid eller silikat, blandningar som innehåller av dessa och förfaranden för framställning och användning av dem.

Tekninen ala

Keksinnön kohteena ovat SiO_2 -pitoiset vaahdonpoistoseokset ja menetelmät niiden valmistamiseksi ja käyttämiseksi, jolloin SiO_2 edullisesti esiintyy suhteellisen puhtaana piidioksidina, kuten saostettuna piidioksidina. Keksinnön eräänä kohteena on pääasiallisesti hydrofobinen, hienojakoinen, huokoinen tai agglomeroitunut piidioksidi tai silikaatti, joka sisältää vähintään noin 40 mooli-% SiO_2 :a piidioksidina tai silikaattina, jolloin hydrofobinen, hienojakoinen piidioksidi tai silikaatti on johdettu suhteellisen hydrofiilisestä materiaalista ja tehty hydrofobiseksi kemiallisen käsittelyn avulla. Keksinnön eräänä toisena kohteena on seos, jossa pääasiallisesti hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti on tasaisesti jakautuneena nestemäisessä kantoaineessa, kuten nestemäisessä hiilivedyissä. Keksinnön vielä eräänä kohteena on menetelmä suhteellisen hydrofiilisen piidioksidin tai silikaatin käsittelemiseksi kemiallisesti siten, että se tulee pääasiallisesti hydrofobiseksi. Keksinnön kohteena ovat edelleen menetelmät vaahdon poistamiseksi erilaisista vaahtopitoisista tuotteista, sivutuotteista, jäte- tai uudelleenkierrätettävistä nesteistä tai -materiaaleista, jne.

Tunnettu tekniikka

Runsaasti kolmen vuosikymmenen aikana on piidioksidin tai suhteellisen paljon piidioksidia sisältävien silikaattien hienoja hiukkasia käytetty vaahdon poistamiseksi vaahtoavista vesijärjestelmistä. Näitä piidioksideja tai silikaatteja on tyypillisesti käsitelty siten, että ne muuttuvat hydrofobisik-

si, jolloin ehkä yleisimmin käytettynä käsittelyaineena on silikoni- (orgaanisesti substituoitu polysiloksaani)öljy. Ei ole täysin tai lopullisesti ratkaistu tarkkoja syitä käsittelyjen piipitoisten materiaalien tehokkuudelle vaahtoavissa vesijärjestelmissä, mutta tieteellisessä kirjallisuudessa on huomattava määrä teoretisointia tämän kysymyksen tiimoilta. Ensin luultiin, että silikoniöljyn spontaaninen leviäminen kuplien pinnalle on pääasiallinen syy kuplien rikkoutumiselle, ja että piidioksidia olevan täyteaineen läsnäolo suurentaa leviämispainetta ja parantaa silikoniöljyn dispergoitumiskykyä. Povich on julkaisussa AICHE J., 21:1016 (1975) kyennyt osoittamaan, että piidioksidia oleva täyteaine, mikäli sillä on mitään vaikutusta, itse asiassa alentaa hiukan silikoniöljyn leviämispainetta vesiliuoksilla. Vuonna 1977 ovat Kulkarni ja kumpp. (Ind. Eng. Chem. Fundam., 16:472) yhteenvetona esittäneet, että: "(1) Silikoniöljy yksistään ei useimmissa tapauksissa vaikuta vaahton estoaineena vaahtoavissa vesijärjestelmissä. (2) Silikoniöljyn ja hydrofiilisen piidioksidin yhdistelmä on ...normaalisti käytetyissä suhteissa ... tehoton vaahton estoaineena, ellei sitä lämpökäsitellä 150 °C:ssa noin 2 h. Näissä olosuhteissa silikoniöljy todennäköisesti reagoi piidioksidin pinnan kanssa. (3) Silikoniöljyn ja hydrofobisen, hienojakoisen piidioksidin seos vaikuttaa vaahton estoaineena jopa ilman lämpökäsittelyä. (4) Hydrofobinen, hienojakoinen piidioksidi yksistään on tehoton vaahton estoaineena, mutta kykenee poistamaan vesivaahtoja."

Kulkarnin ja kumpp. johtopäätöksenä on, että sekä hydrofobinen, hienojakoinen piidioksidi että silikoniöljy ovat välttämättömät vaahton estämiseksi vaahtoavissa vesijärjestelmissä. Tämän johtopäätöksen syinä esitetään seuraavaa. Ensinnäkin hydrofobisen piidioksidin luullaan olevan vaahton hajottaja, toisin sanoen hydrofobisen piidioksidin hienot hiukkaset myötävaikuttavat vaahtokuplien rikkomisessa. Toiseksi on silikoniöljy oleellisesti kantoneste, joka suojaa täyteainehiukkaa ja saattaa nämä kosketukseen vaahton kuplapintojen kanssa.

Hydrofobisten piidioksidihiuukkasten vaikutus vaahdon rikkojana riippuu ilmeisesti huomattavassa määrin niiden hydrofobisesta luonteesta. Kulkarnin ja kumppanien mukaan suuremmat hydrofobisuusasteet lisäävät piidioksidihiuukkasten vaahdonrikkomiskykyä ja edistävät myös hiukkasten dispergoitumista öljymäiseen kantoaineeseen. Hydrofobisten piidioksidihiuukkasten tehtävän vaahdonpoistoprosessin aikana huomasivat itsenäisesti Ross ja kumpp., Abstracts of Papers 51st Colloid and Surface Science Symposium, Grand Island, New York, June, 1977.

Hydrofobisen piidioksidin ja silikaattien valmistuksesta on tullut sellaisenaan eräs tekniikan ala, ja on myönnetty patenteja tusinoittain tämän tekniikan eri näkökohtien yhteydessä. On tutkittu materiaalien uusia yhdistelmiä, ja hyödyllisiä korvikkeita on löydetty sekä polysiloksaaniöljy-kantoaineelle että polysiloksaanin käsittelyaineelle. Niinpä on hydrofobisia piidioksidihiuukasia suspendoitu nestemäisiin hiilivetyliuottimiin kohdistamalla hiilivety/piidioksidiseokseen suuria leikkuuvoimia. Sen sijaan, että silikonia on käytetty itse hiukkasten hydrofobisoimiseksi, on ehdotettu muita käsittelyaineita, kuten orgaanisia piihalogenideja. Vielä erään toisen ehdotuksen mukaan valmistetaan seos hienojakoisista piidioksidihiuukkasista ja vähintään yhdestä hiilivedystä, joka voidaan hapettaa hapen avulla korotetuissa lämpötiloissa, kuumentamalla muodostunutta seosta lämpötiloissa, jotka ovat rajoissa noin 140 °C...noin 300 °C, ja saattamalla kuumennettu seos kosketukseen kaasumaisen hapen kanssa. Ks. esim. US-patenttia nro 3.591.519 (Boylan), myönnetty 6.6.1971. Toisessa Boylanille 29.10.1968 myönnetyissä patentissa nro 3.408.306 ehdotetaan metyyliklorosilaanihöyryjä ja pitkäketjuisia amiineja aineiksi, jotka tekevät piidioksidin hydrofobiseksi.

On ehdotettu hydrofobisen piidioksidin ja muiden aineiden monikomponenttisiä seoksia; niinpä US-patentissa nro 3.959.175 (Mahn ja kumpp.), myönnetty 25.5.1976, on selitetty kiinteä, ei-vaahtoava dispergoimisseos, joka sisältää poly-(oksietylee-

ni/oksi-propyleeni)-segmentti-polymeraattia yhdessä hydrofobisen piidioksidin ja orgaanisen levitysnesteen kanssa.

Kaikki vaahdonpoistoseokset eivät tietenkään sisällä hydrofobisia piidioksideja tai silikaatteja. Suuri osa ennestään tunnettua selitettyä tekniikkaa koskee orgaanisten kemikaalien tai pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmiä, joilla on vaahdonesto-ominaisuuksia ilman minkäänlaisia täyteaineen kaltaisia komponentteja. Monissa pääteollisuuksissa ovat hydrofobiset piidioksidi- tai silikaattipitoiset seokset yhä käytettäviksi valittuja vaahdonpoistoaineita. Kuitumaisia materiaaleja kuidutettaessa ja uudelleenkuidutettaessa vedestä laskettujen rainojen, kuten paperin, kattohuovan, jne., valmistamiseksi voi vakavia vaahtoamisongelmia esiintyä valmistusprosessin eri vaiheissa, varsinkin siinä tapauksessa, että läsnä on luonnollisia orgaanisia materiaaleja, joilla on vaahtoavia ominaisuuksia, ja/tai kuitumassaa sekoitetaan voimakkaasti. Hallitsematon vaahtoaminen voi johtaa pienentyneeseen tuotantoon, laadultaan huonompiin, vedestä laskettuihin rainatuotteisiin ja muihin haitallisiin tuloksiin. Vaahtoamista voi myös esiintyä valkaisun yhteydessä, mustetta poistettaessa hylkymassasta tai uudelleenkuidutetusta massasta, keitto-, pesu- ja kuivauskäsittelyissä, jne. Erilaiset jätemateriaalit tai jätteet tai uudelleenkierrätetyt liuokset (kuten musta lipeä) voivat sisältää vaahtoa huomattavin määrin ja voivat vaatia vaahdonpoistoaineen lisäämistä.

Vaikka polysiloksaania muodossa tai toisessa sisältävät hydrofobiset piidioksidiseokset voivat olla erittäin tehokkaita levittämisen- ja kuplanrikkomisvaikutuksiltaan, on ilmoitettu, että massan käsittely silikonista johdetuilla vaahdonpoistoaineilla voi antaa tulokseksi paperimassaa, joka ei ota tasaisesti vastaan painomustetta. Tämän haitallisen vaikutuksen luullaan johtuvan siitä, että vaahdonpoistoaineen jätteitä voi jossain määrin siirtyä paperiin ja vaikuttaa haitallisesti kykyyn ottaa vastaan painomustetta. Vaikkakin asianlaita ei olisi tällainen, olisi taloudellisesti edullista poistaa polysiloksaanit kokonaan vaahdonpoistoseoksesta.

Keksinnön yhteenveto

Nyt on todettu, että hydrofiiliset kvartsimineraalit, jotka sisältävät merkityksellisen määrän SiO_2 :a piidioksidina tai silikaattina, voidaan tehdä hydrofobisiksi hydrofobisilla alkoholeilla, joilla ei näytä olevan organopolysiloksaanien haittoja. Keksinnön mukaan käytettävänä hydrofiilisenä lähtömateriaalina voi olla jokin tavanomainen hienojakoinen huokoinen tai agglomeroitunut piidioksidi tai silikaatti, joka sisältää vähintään 40 mooli-% SiO_2 :a piidioksidina tai silikaattina (riittävän pintahydroksyyli- tai silanolipitoisuuden varmistamiseksi), ja tämä hydrofiilinen materiaali sekoitetaan hydrofobiseen alifaattiseen, primääriseen tai sekundääriseen alkoholiin ja kuumennetaan seoksena lämpötilaan, joka on yli $100\text{ }^\circ\text{C}$, kunnes reaktiokomponentit vaikuttavat keskenään ja muodostavat reaktiotuotteen, joka on pääasiallisesti hydrofobinen, hienojakoinen, huokoinen tai agglomeroitunut piidioksidi tai silikaatti, joka sisältää huokoisia tai agglomeroituneita hiukkasia, joiden koko on yli $0,1$ mikrometriä, mutta jotka ovat riittävän pieniä siten, että ne pääasiallisesti eivät laskeudu, kun ne ovat tasaisesti jakautuneina (suspendoituneina tai dispergoituneina) sopivassa kantoväliaineessa. Hydrofiilisen piidioksidin ja hydrofobisen alkoholin suhde reaktioseoksessa on edullisesti rajoissa noin $0,25:1$...noin $20:1$, edullisesti noin $5:1$...noin $15:1$.

Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa saadaan pääasiallisesti hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti suhteellisen hydrofiilisesta piidioksidista tai silikaatista menetelmän avulla, jonka vaiheet ovat:

(a) Sekoitetaan hienojakoista, huokoista tai agglomeroitunutta piidioksidia tai silikaattia, joka sisältää vähintään 40 mooli-% SiO_2 :a, piidioksidina tai silikaattina, pääasiallisesti hydrofobisen alifaattisen, primäärisen tai sekundäärisen alkoholin kanssa piidioksidin tai silikaatin ja hydrofobisen alkoholin painosuhteessa, joka on rajoissa noin $0,25$...noin $20:1$,

(b) kuumennetaan saatua seosta nestemäisessä vedettömässä kantoaineessa ei-hapettavissa olosuhteissa lämpötilassa, joka on yli 100 °C, mutta nestemäisen kantoaineen kiehumapisteen alapuolella riittävän kauan tai silikaatin saattamiseksi kemiallisesti reagoimaan pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin kanssa, ja

(c) jauhetaan saatua huokoista tai agglomeroitunutta hienojakoista reaktiotuotetta sen jakamiseksi paremmin koko nestemäiseen kantoaineeseen ja hienojakoisen reaktiotuotteen hiukkaskoon pienentämiseksi niin, että hiukkaset tulevat pääasiallisesti ei-laskeutuviksi. Ei-laskeutuvien hiukkasten tyypillinen keskihiukkaskoko on pienempi kuin 150 mikrometriä.

Tuloksena saatua vaahdonpoistoseosta voidaan käyttää lukuisissa vaahdonpoistosovellutuksissa, joista mainittakoon vaahdonsäätö paperin valmistuksessa, massaa uudelleen kuidutettaessa, musteenpoistossa, yleensä vedestä lasketun rainan valmistuksessa, vaahdon poistamiseksi mustasta lipeästä ja valkolipeästä ja muista jäte- tai uudelleenkierrätettävistä nesteistä tai materiaaleista, ruokatavaroiden käsittelyssä (esim. juurikassokerin raffinoinnissa), jätteiden käsittelyissä ja muissa tilanteissa, joissa vaahtoaminen aiheuttaa käsittelyongelmia.

Yksityiskohtainen selitys

Vaikka tämän keksinnön mukaisia pääasiallisesti hydrofobisia piipitoisia materiaaleja voidaan käyttää kuivina, hienojakoisina massoina ja vesisuspensioina tai -dispersioina, ovat nämä materiaalit tyypillisesti tehokkaampia (ainakin eräissä tavallisimmissa käytöissä), kun ne ovat yleensä tasaisesti jakautuneina pääasiallisesti ei-polaarisessa kantoaineessa, esim. nestemäisessä hiilivedyissä tai hiilivetyjohdannaisissa. Tämä yleensä tasainen jakautuminen voi olla dispersiona tai suspensionä, jolloin mahdollisesti on läsnä aineita hydrofobisten kvartsihiukkasten laskeutumisen hidastamiseksi tai estämiseksi. Nestemäinen kantoaine voi siis toimia erinomaisena väliaineena siinä kaksifaasisessa, heterogeenisessä reaktiojär-

jestelmässä, jossa hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti valmistetaan. Tämä järjestelmä käsittää hydrofiilisen piipitoisen lähtömateriaalin (kiinteän hienojakoisen faasin), ja pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin, joka tyypillisesti sopeutuu riittävästi nestemäiseen kantoaineeseen yhden ainoan kantoaine-alkoholifaasin muodostamiseksi. Sen jälkeen, kun alkoholin ja piidioksidin tai silikaatin välinen reaktio on sujunut loppuun, jäähdytetään ja paksunnetaan tyypillisesti nestemäinen kantoaine hydrofobisten hiukkasten suspension tai dispersion stabiloimiseksi, mutta tuloksena saatu suspensio tai dispersio on yhä valuva ja se voidaan helposti kaataa, pumpputa, sekoittaa, jne., normaaleissa ympäristön lämpötiloissa.

Pääasiallisesti hydrofobisen piidioksidin tai silikaatin rakennetta ei ole varmuudella selvitetty. Kirjallisuudesta tiedetään, että hienojakoiset piipitoiset materiaalit, joissa on merkityksellinen pintahydroksilaatio tai pinnan silanolipitoisuus, voivat reagoida kemiallisesti erilaisten yhdisteiden kanssa, joihin kuuluvat sellaiset yhdisteet, kuten alkoholit, joissa on aktiivinen vetyatomi. On olemassa jonkin verran todisteita siitä, että silanoliryhmä voi reagoida alkanolin kanssa veden eliminoituessa siten, että muodostuu silyyli-alkoksi-eetterityyppinen rakenne. On myös todistettu, että alkoholit voivat muodostaa vetysidoksia silanoliryhmien kanssa. Vaikka eetterinkaltaisten sidosten läsnäolo tämän keksinnön mukaisissa reaktiotuotteissa ei ole selvästi todistettu, näyttävät nämä reaktiotuotteet olevan enemmän stabiileja kuin vedyn kautta sitoutuneet materiaalit. Käytettävissä oleva todistusmateriaali osoittaa, että keksinnön mukaisia reaktiotuotteita ei voida muodostaa huoneenlämmössä eikä edes kohtuullisen korotetuissa lämpötiloissa (esim. 100 °C alemmissa lämpötiloissa). Normaaleissa ympäristön olosuhteissa lämmitetään edullisesti vähintään 150 °C:een keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden muodostamiseksi kohtuullisen aikajakson kuluessa. Jopa 150 °C:ssa on muutamien tuntien pituinen tai tätä pitempikin lämmitys tyypillisesti eduksi sen varmistamiseksi, että tuote on muodostunut.

Ennen kuin selitetään keksinnön mukaisten seosten valmistusprosessin muut näkökohdat, selitetään yksityiskohtaisemmin hydrofiilinen kvartsimateriaali, pääasiallisesti hydrofobinen alkoholi ja nestemäinen kantoaine.

Hydrofiilinen piipitoinen lähtömateriaali

Keksinnössä käyttökelpoisille piidioksideille ja silikaateille on yleensä tunnusomaista joko huokoinen tai agglomeroitunut hienojakoinen rakenne, jonka pinta-ala on poikkeuksellisen suuri yksikköpainoa kohden. Tämä suuri pinta-alatekijä näyttää esiintyvän useimmissa niissä piidioksideissa ja silikaateissa, joita käytetään ennestään tunnettujen hydrofobisten piipitoisten ilmanpoisto- tai vaahdonpoistoaineiden valmistamiseksi. Tämän tunnetun tekniikan mukaan on olemassa vähintään kaksi keinoa sellaisen hydrofiilisen piipitoisen lähtömateriaalin saamiseksi, jolla on hydrofobiselta tuotteelta haluttu suuri pinta-ala. Eräs keino on valita hienojakoinen piipitoinen materiaali, jolla on äärimmäisen pieni "lopullinen" hiukkaskoko. Nämä hyvin pienet hiukkaset, jotka kooltaan tyypillisesti ovat kolloidisia, pyrkivät muodostamaan agglomeraatteja, jotka tyypillisesti ovat noin yhdestä noin neljään suuruusluokkaan, tyypillisesti vähintään kaksi suuruusluokkaa suuremmat kuin "lopulliset" hiukkaset. Sen jälkeen, kun hydrofiiliset hiukkaset on tehty hydrofobisiksi, voi muodostua vieläkin suurempia agglomeraatteja. Koska nämä agglomeraatit koostuvat lukuisista paljon pienemmistä hiukkasista, pyrkii niillä olemaan erittäin suuri pinta-ala.

Eräs toinen keino tämän suuren pinta-alan saamiseksi on valita jokin paisutettu mineraali, kuten perliitti. US-patentissa nro 3.661.793 (Curtis), myönnetty 9.5.1972, on esim. selitetty hydrofobinen perliitti, joka on valmistettu normaalisti hydrofiilisesta lähtömateriaalista. Ei-agglomeroituneita perliittihiukkasia on saatavissa paljon suurempina hiukkaskokoina, verrattuna esim. saostettuun piidioksidiin. Koska on kysymys paisutetusta kivistä, on perliitillä silti suuri pinta-ala.

Em. Curtis-patentissa selitetään hydrofobinen perliitti yhdistelminä muiden materiaalien kanssa (mukaanluettuna veteen liukenematon hydrofobinen neste, joka on sitä tyyppiä, että se soveltuisi kantonesteeksi tässä keksinnössä), mitkä yhdistelmät voivat valinnaisesti sisältää hydrofobista piidioksidia. Täten keksinnön mukaisilla hydrofiilista piidioksidia ja siliikaattia olevilla lähtömateriaaleilla on pinta-ala yli 20 neliometriä grammaa kohden (m^2/g), enemmän tyypillisesti noin $50 m^2/g$. Patenttikirjallisuudessa on ilmoitettu niinkin suurista pinta-aloista kuin 700 tai jopa $800 m^2/g$. Tämän keksinnön mukaan edullisesti käytettävillä hydrofiilillä piidioksidia olevilla lähtömateriaaleilla on ilmoitettu olevan pinta-ala yli $200 m^2/g$. Hydrofiilisen piidioksidin pinta-ala mitataan tyypillisesti typpiadsorptiomenetelmän avulla, jonka ovat esittäneet Brunauer ja kumpp. J. Am. Chem. Soc. 60:309 (1938).

Kun hydrofiilinen piipitoinen lähtömateriaali on paisutettua hienojakoista kiveä, kuten perliittiä, tulee tämän lähtömateriaalin hiukkaskoko yleensä olemaan rajoissa 1...1000 mikrometriä, edullisesti pienempi kuin 100 mikrometriä. Jos hienojakoinen lähtömateriaali on agglomeraattia, tulee agglomeroitujen hiukkasten keskikoko tyypillisesti olemaan rajoissa 0,1...1000 mikrometriä, edullisesti pienempi kuin 20 mikrometriä. Nämä suhteellisen pienet agglomeraatit koostuvat vielä pienemmistä hiukkasista, joiden keskimääräinen hiukkaskoko tyypillisesti on rajoissa 0,005...0,050 mikrometriä. Sen jälkeen, kun pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin ja hydrofiilisten agglomeraattien välinen kemiallinen reaktio on suoritettu, suurenevät alkuperäiset agglomeraatit ja agglomeroituvat suhteellisen suuriksi hiukkasiksi, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on selvästi yli 100 mikrometriä. Näitä suhteellisen suuria agglomeraatteja voidaan käyttää tässä keksinnössä, mutta kuitenkin on tavallisesti edullista jauhaa niitä kolloidimyllyssä siten, että agglomeraattien keskikoko pienenee rajoihin 1...150 mikrometriä, edullisesti 20...80 mikrometriä. Jauhaminen myötävaikuttaa suurentuneiden agglomeraattien jakamisessa tasaisemmin kantonesteeseen ja myötävaikuttaa myös hiukkasten pysyttämässä suspendoituneina. Näiden agglome-

raattien "lopullista" hiukkaskokoa voidaan pitää vakiona koko käsittelyn aikana, jolloin ainoastaan agglomeraattien koko voi muuttua. Tämä "lopullinen" hiukkaskoko (eli edellä selitetty 0,005...0,050 mikrometrin alue) pyrkii määräytymään hydrofiilisen piidioksidin tai silikaatin valmistusmenetelmästä. Niinpä piidioksidi-aerogeelit ja -kserogeelit pyrkivät aikaansaamaan "lopullisen" hiukkaskoon, joka on määrätyllä alueella, höyrystetty piidioksidi pyrkii olemaan pienemmän hiukkaskoon alueella, ja saostettu piidioksidi on vielä kolmannen koon alueella.

Koska pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin kemiallisen sitoutumisen piipitoiseen lähtömateriaaliin luullaan riippuvan pinnan hydroksyyli- tai silanoliryhmistä, on yleensä edullista, että hydrofiilisisä hiukkasissa esiintyy ainakin minimäärin pintahydroksilaatiota, esim. yli 0,1 silanoliryhmää neliönanometriä kohden. Pintahydroksyyli-asteoja, jotka lähestyvät 10 silanoliryhmää neliönanometriä kohden, on selitetty patenttikirjallisuudessa, ja 6...8 SiOH-ryhmää neliönanometriä kohden esiintyy melko usein. Teoreettisesti pintahydroksilaatioasteella ei ole mitään ylärajaa, paitsi mikä määrätty hiukkaskoon ja hiukkasten sisäisen ja pintakemian ominaisrajoituksesta. Jos hydrofiilisen mineraalin huomattava osa ei ole piidioksidia, tulee tämä tietenkin pienentämään käytettävissä olevien silanoliryhmien tasoa, vaikka analogisia hydroksyyli-pitoisia pintaryhmiä voi olla läsnä. Bentoniittimineraali on selitetty hydrofobisen silikaatin lähtömateriaalina. Bentoniitti on montmorilloniittia, ja sen voidaan katsoa SiO_2 :n lisäksi sisältävän MgO :a, CaO :a ja Al_2O_3 :a. Lisäksi tämän mineraalin hydraattimuoto sisältää hydraatiovettä. Tässä mineraalissa on (ainakin dehydratoinnin jälkeen) valtaosa SiO_2 :a, laskettuna sekä mooliprosentin että painoprosentin mukaan. Samalla tavoin on perliitin ilmoitettu sisältävän 10...20% Al_2O_3 :a, 2...5% vettä ja 65...75% SiO_2 :a. Vermikuliitin, toisen mineraalin, joka kelpaa paisutettavaksi perliittia vastaavalla tavalla, ilmoitetaan sisältävän enemmän kuin 40 mooli-% SiO_2 :a, vaikkakin otetaan huomioon hydraatioveden läsnäolo.

Edullinen hydrofiilinen piipitoinen lähtömateriaali on saostettu piidioksidi, joka on piidioksidin suhteellisen puhtas muoto, joka sisältää yli 95 paino-% SiO_2 :a. Keksinnössä voidaan käyttää hienojakoisen piidioksidin muitakin muotoja, vaikkakin ne ovat vähemmän tehokkaita kuin saostettu piidioksidi.

Synteettisiä amorfisia piidioksidgeja valmistetaan eri tavoin. "Aerogeeli"-piidioksidgeja saadaan muodostamalla piidioksidin hydrogeeli polymeroimalla alkalimetallisilikaattiliuos ja sitten pesemällä hydrogeeli keinoin, jotka välttävät geelin kutistumisen, esim. höyrypientämisprosessin avulla. Aerogeelituotteen huokoshalkaisija on yleensä yli noin 10 nanometriä ja pinta-ala on yli noin $200 \text{ m}^2/\text{g}$, vaikka tyypillisesti ei paljon suurempi kuin $350 \text{ m}^2/\text{g}$. Aerogeelihiukkaset ovat agglomeraatteja, joiden tyypillinen keskikoko on pienempi kuin 10 mikrometriä. "Lopulliset" hiukkaset, joista nämä agglomeraatit muodostuvat, ovat yleensä kooltaan kolloidisia ja vähintään yhden suuruusluokan ja monissa tapauksissa kaksi tai kolme suuruusluokkaa pienempiä kuin agglomeraatit.

Piidioksidi-aerogeelien tyypillisiä esimerkkejä ovat "Syloid 244FP" ja "Syloid 266FP" (W.R.Grace & Co:n tavaramerkejä), joille kummallekin on tunnusomaista pinta-ala $310 \text{ m}^2/\text{g}$ ja keskimääräinen hiukkaskoko rajoissa 2...3 mikrometriä. Nämä kaupan saatavat aerogeeli-piidioksidit sisältävät yli 99% SiO_2 :a ja vähemmän kuin 0,1% alumiinioksidia, titaanioksidia, kalsiumoksidia, natriumoksidia, magnesiumoksidia, muita oksidgeja ja metalleja tai metalloideja. Sekä aerogeelien että kserogeelien amorfinen luonne on todettu röntgensädetutkimuksilla, elektroni-mikrokuville, jne. Näiden piidioksidgeelien hiukkasissa on huomattavaa pintahydroksilaatiota.

Menetelmä piidioksidi-kserogeelin valmistamiseksi on samanlainen kuin aerogeelin valmistusprosessi paitsi, että alkuperäistä hydrogeeliä pestään ja kuivataan hitaasti, tyypillisesti pH:n ollessa lähellä arvoa 4. Hitaan pesu- ja kuivausvaiheen aikana tapahtuu verkkomaisen hydrogeelirakenteen voi-

makasta kutistumista, mikä johtaa pienempään hiukkasten keskihalkaisijaan ja suurempaan pinta-alaan. "Syloid 63FP":n (W.R. Grace & Co:n tavaramerkki) pinta-alaksi on ilmoitettu 675 m²/g. Kserogeeliagglomeraattien keskimääräinen hiukkaskoko voi olla hiukan suurempi kuin arogeelien tapauksessa, mutta on yhä suunnilleen samaa suuruusluokkaa, esim. lähestyy arvoa 10 mikrometriä. "Lopullinen" hiukkaskoko on myös sama kuin arogeelien.

"Höyrytettyä" piidioksidia valmistetaan normaalisti hydrolysoimalla piitetrahalogenidihöyryä vety-happiliekissä, jolloin kehittyy savua, joka pääasiallisesti koostuu kolloidisista piidioksidihiuksista. Näiden hiukkasten "lopullinen" koko on normaalisti jopa pienempi kuin saostetun, arogeeli- ja kserogeelipiidioksidin tapauksissa, mutta höyrytetty piidioksidi kykenee myös agglomeroitumaan. Palamis/ hydrolyysiprosessissa muodostuu sulassa tilassa olevia piidioksidipalloja. Näiden piidioksidipallojen halkaisijat pyrkivät olemaan rajoissa noin 5...noin 15 nanometriä. Nämä sulat pallot törmäävät ja sulautuvat keskenään yhteen, jolloin muodostuu haauratuneita kolmiulotteisia ketjumaisia aggregaatteja. Sitä mukaa kun aggregaatit jäähtyvät piidioksidin sulamislämpötilan alapuolelle, johtavat muut yhteentörmäykset jossain määrin palautuvaan mekaaniseen kietoutumiseen tai agglomeroitumiseen. Lisäagglomeroitumista voi myös tapahtua näitä agglomeroituja hiukkasia koottaessa. Höyrytetyn piidioksidin pinta-ala on verrattavissa piidioksidin saostettujen geelimuotojen pinta-alaan ja voi olla yli 200 m²/g. Näillä höyrytettyillä agglomeraateilla on kuitenkin yksi haitta: niissä on yleensä pienempi pintahydroksilaatio verrattuna saostettuun piidioksiidiin. Vaikka tämä keksintö ei ole sidottu mihinkään teoriaan, luullaan kuitenkin nykyään, että piidioksidin tai silikaatin pinnassa olevat silanoliryhmät (tai muut käytettävissä olevat pintahydroksyyli) reagoivat pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin kanssa korotetuissa lämpötiloissa ja muodostavat stabiilin kemiallisen sidoksen, joka ei katkea niissä olosuhteissa, jotka tyypillisesti vallitsevat hydrofobisten piidioksidien ja silikaattien käytön aikana. Näin ollen luullaan,

että mitä suurempi pintahydroksilaatio on, sitä suurempi on hydrofobiseen alkoholitähteeseen muodostuneiden sidosten määrä.

"Saostettua" piidioksidia valmistetaan destabiloimalla vesiliukoista piidioksidia (esim. alkalimetallisilikaattia) olosuhteissa, jotka eivät salli geelirakenteen muodostumista vaan sen sijaan saattavat piidioksidihiukkaset höytelöitymään koosapysyviksi aggregaateiksi. Saostetun piidioksidin sekä "lopulliset" että agglomeroidut hiukkaskoot ovat samanlaiset kuin muiden piidioksidimuotojen, kuten aergeelien, hiukkaskoot. Niinpä "lopulliset" hiukkaskoot voivat olla rajoissa noin 5...noin 50 nanometriä, jolloin keskimääräinen "lopullinen" hiukkaskoko tyypillisesti on selvästi pienempi kuin 50 nanometriä, esim. 20 nanometriä tai tätä pienempi. Agglomeraattien hiukkaskoot voivat olla rajoissa 0,1...100 mikrometriä ennen kemiallista reaktiota pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin kanssa. Tämän reaktion jälkeen voi esiintyä lisääglomeroitumista, mutta kuten edellä selitettiin, ovat nämä suuret agglomeraatit riittävän löysästi sitoutuneet yhteen siten, että ne voidaan jauhaa paljon pienemmiksi kappaleiksi ja täten palauttaa agglomeraatin alkuperäinen koko tai lähestyä sitä. Keksinnön mukaisten hydrofobisten piidioksidien vaahdonpoistotai ilmanpoistovaikutus voi osoittaa selvää paranemista, kun keskimääräinen agglomeroitunut koko pienennetään 150 mikrometristä 20...80 mikrometriin. Lisäparanemista voidaan havaita 30...60 mikrometrin koon alueella, mutta tyypillisesti ei mitään lisäparanemista havaita siinä tapauksessa, että keskimääräinen koko pienennetään alle 20 mikrometriä, ja voidaan jopa havaita suorituskyvyn huononevan jossain määrin 1...15 mikrometrin keskikoon alueella. Saostettujen piidioksidien pinta-ala on normaalisti yli 200 m²/g ja voi lähestyä 400 m²/g tai enemmän. Agglomeraattien kemiallinen koostumus vastaa erittäin puhdasta SiO₂:a, tyypillisesti yli 95% piidioksidia. Kuten edellä mainittiin, on pintahydroksyyliipitoisuus suuri ja ylittää normaalisti yhden OH:n neliönanometriä kohden ja voi lähestyä 10 OH-ryhmää neliönanometriä kohden.

Yhtä kaupallisesti saatavissa olevaa saostettua piidioksidia myydään tavaramerkillä "QUSO" (Philadelphia Quartz Company of Philadelphia, PA, USA). Näillä tavaramerkillä "QUSO" myydyillä saostetuilla piidioksidoilla on erilaiset lisämerkinnät, kuten G30, G32, F22, F20, H40, jne.

On olemassa joukko kaupan saatavia "QUSO"-silikaatteja, joilla on erilaiset paksuntavat vaikutukset vesiväliaineisiin ja vedettämiin väliaineisiin. Nämä erilaiset viskositeettia suurentavat vaikutukset eivät ole kriittisiä tämän keksinnön yhteydessä, koska kaikilla näillä saatavissa olevilla saostetuilla piidioksidoilla ilmoitetaan olevan suuri pinta-ala, pieni vapaan kosteuden pitoisuus, pintahydroksyyliyhmiä suuri tiheys neliönanometriä kohden ja kyky yhdistyä alkoholeihin korotetuissa lämpötiloissa. "QUSO (R)"-kirjallisuuden mukaan saattaa kuumentaminen korotetuissa lämpötiloissa, kuten 200 °C:ssa, 1...4 tuntia saattaa vetyyn liittyneet vettä hylkivät aineet kemiallisesti reagoimaan "QUSO"-pinnan kanssa. Tämä ominaisuus on erittäin merkityksellinen tässä keksinnössä.

Sopivan saostetun piidioksidin eräs esimerkki on "QUSO G30" (Philadelphia Quartz Companyn tavaramerkki). Tätä saostettua piidioksidia on käytetty hydrofobisen piidioksidin valmistamiseksi, ks. esim. US-patenttia nro 4.123.383 (Ihde), myönnetty 31.10.1978. Hydrofiilisellä "QUSO G30"-piidioksidilla on ilmoitettu olevan pH-arvo 8,5, pinta-ala 300 m²/g, ja samoin kuin muilla "QUSO"-silikaateilla täysin hydroksiloitunut pinta (noin 8 hydroksyyliä neliönanometriä kohden), ja keskimääräinen "lopullinen" hiukkaskoko 12 nanometriä. Sen sanotaan sisältävän yli 97% SiO₂ kuivapainosta.

Saostettujen piidioksidishiukkasten muodostamat agglomeraatit voidaan jakaa osiin, esim. käyttämällä kolloidimyllyä tai muita jauhatusmuotoja. Jos agglomeraatit joskus hienonnettisiin saostettujen piidioksidishiukkasten "lopulliseen" hiukkaskokoon, tulisivat hiukkaset olemaan kolloidisella alueella, toisin sanoen niiden keskihalkaisija noin 5...noin 50 nanomet-

riä. Näin suuri osiin jakaminen ei kuitenkaan ole välttämätöntä eikä toivottavaa, koska suuri agglomeroitumisaste myötävaikuttaa materiaalin suuren pinta-ala- ja huokoisuusominaisuuksien aikaansaamisessa. Kuten edellä mainittiin, pyrkii vaihe, jossa suoritetaan reaktio hydrofobisen alkoholin kanssa kantonesteessä, muodostamaan jopa suurempia agglomeraatteja, joilla on vaahdonpoisto-ominaisuuksia, mutta jotka voivat laskeutua liian nopeasti suspensiosta kantonesteessä.

Keskikokoiset ja pienet agglomeraatit (esim. miinus 60 US-meshiä, edullisesti > 50 paino-% miinus 100 US-meshiä) laskeutuvat vähemmän todennäköisesti tällä tavoin.

Pääasiallisesti hydrofobinen alkoholi

Vaikka hydrofiilisiä substituentteja (kuten oksietyleeniryhmiä) sisältävillä alkoholeilla, voi sen jälkeen, kun ne ovat sopivasti reagoineet hydrofiilisen piidioksidin kanssa, olla ilmanpoisto- tai vaahdonestovaikutuksia, saavutetaan tämän keksinnön selvä etu alkoholeilla, jotka pääasiallisesti eivät sisällä mitään hydrofiilisiä ryhmiä tai toistuvia yksiköitä tai substituentteja. Ei edes poly-(oksialkyleeni)-diroleilla ja mono-oleilla, joissa ei ole oksietyleeniyksiköitä, esim. poly-(oksipropyleeni)-glykoleilla näytä olevan mitään etuja verrattuna monomeerisiin alifaattisiin alkoholeihin. Pitkäketjuisten alifaattisten alkoholien yllätyksellinen tehokkuus on nykyään edullinen tosiseikka, koska näitä alkoholeja on helposti saatavissa eivätkä ne vaadi mitään polymerointi- tai muita monimutkaisia synteisivaiheita niiden molekyyllipainon nostamiseksi tasolle, joka varmistaa riittävän hydrofobisen luonteen. Suora- ja haaraketjuiset korkeammat alifaattiset primääriset ja sekundääriset alkoholit kuuluvat helpoimmin saatavissa olevien hydrofobisten alkoholilähtömateriaalien joukkoon, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä. Erikoisen mielenkiintoisia ovat alkoholit, jotka sisältävät 20 tai useampia hiiliatomeja, koska ne ovat synteettisen alkoholivalmistuksen sivutuotteita; niitä pidetään normaalisti vähemmän edullisina kuin C₈...C₁₈-alkoholit pintakostutusaineiden valmistuksessa,

joten niitä on saatavissa kohtuullisin hinnoin, erikoisesti verrattuna enemmän sofistikoituihin hydrofobisiin materiaaleihin, kuten polysiloksaaneihin. Tämän keksinnön yhteydessä on todettu, että ei ole mitään ilmeistä haittaa C₂₀- (tai korkeampien) alkoholien yhteydessä, verrattuna niiden oletetusti enemmän haluttuihin alempiin analogeihin.

Alemmilla alifaattisilla alkoholeilla puuttuu yleensä riittävän hydrofobinen luonne, jotta niitä voitaisiin käyttää tässä keksinnössä. Niinpä 1-heksanoli liukenee hiukan veteen, ja heksyleeniglykoli liukenee jopa paremmin veteen. Jopa 1-heksanolilla ja 2-heptanolilla on jonkin verran hydrofiilinen luonne. Oktanoleja on sellaisinaan käytetty menestyksellisesti jonkinlaisten vaahdonestovaikutusten aikaansaamiseksi, samoin kuin on käytetty C₁₀...C₁₈-alkoholeja. Mitä C₂₀- ja korkeampiin alkoholeihin tulee, joita on kaupan saatavissa "C₂₀"- ja "C₂₂"-alkoholeina, ovat nämä usein seoksia, jotka sisältävät C₂₄-, C₂₆-, C₂₈- ja vieläkin korkeampia alkoholilajeja, jolloin C₃₀- ja korkeampia alkoholeja on läsnä alkoholiseoksessa hyvin pienin määrin (esim. vähemmän kuin 10 paino-%). Saatavuus voi pienentyä yli C₃₀-alkoholien kohdalla, mutta tunnetaan korkeampiakin alkoholeja (esim. C₃₆, C₄₀, jne). Tämän keksinnön yhteydessä näyttää vaahdonestokyky hiukan paranevan alifaattisen alkoholin pitenevän ketjunpituuden mukaan, ainakin noin C₂₈-alkoholiin asti. Ei näytä olevan saavutettavissa mitään sanottavaa teknistä etua käyttämällä alkoholin tislauksjaetta, jonka ketjunpituudessa on keskimäärin enemmän kuin 28 hiiliatomia.

Vaikka sekä haaraketjuisia että lineaarisia alifaattisia alkoholeja on kaupan saatavissa, näyttävät suoraketjuiset eli lineaariset tyypit johtavan parempaan tekniseen suorituskykyyn ilman mitään sanottavaa tähän liittyvää taloudellista haittaa. Tyydyttyt alifaattiset alkoholit (alkanolit) ja pienen tyydyttämättömyysasteen (esim. enintään kolme kaksoissidosta molekyyliä kohden) omaavat alifaattiset alkoholit antavat yleensä taloudellisia etuja ja ne ovat tekniseltä kannalta erittäin tehokkaita. Edullisesti käytetään primäärisiä alkoho-

leja sen ansiosta, että ne helposti reagoivat pintahydroksyloitujen piidioksidien ja silikaattien kanssa, mutta sekundääriset alkoholit eivät kuitenkaan ole millään tavoin inerttejä tällaisiin pintahydroksyloituihin materiaaleihin nähden.

Tunnetaan pitkäketjuisia lineaarisia sekundäärisiä alkoholeja, joiden esimerkkeinä mainittakoon "Tergitol 15-S" (Union Carbide Corporation tavaramerkki). Lineaarisia sekundäärisiä alkoholeja sanotaan valmistettavan suoraviivaisista parafii-neista ja erotettavan molekyyliseulamenetelmän avulla kiviöljyn paloöljyfraktiosta.

Lyhyesti sanottuna on edullisimmin käytettävissä pääsiallisesti hydrofobisissa alkoholeissa vähintään 8 hiiliatomia; ne ovat yleensä tyydyttyneitä yhdisteitä, luonteeltaan tyypisesti monomeerisiä (toisin sanoen niissä ei ole mitään muita toistuvia yksiköitä kuin $-CR_2-$, jossa R on vety tai alkyyli), ja ne sisältävät tyypillisesti sekundäärisen tai vieläkin edullisemmin primäärisen OH:n.

Tässä keksinnössä käytetyillä hydrofobisilla alkoholeilla näyttää olevan kyky muodostaa vetysidoksia tai muulla tavoin reagoida pintahydroksyloitujen piidioksidien ja silikaattien kanssa normaaleissa ympäristön lämpötiloissa ja suhteellisen kohtuullisissa lämpötiloissa, jotka ovat korkeintaan 100 tai 110 °C. Nämä suhteellisen palautuvat reaktiot, olkoonpa ne "fysikaalisia" tai "kemiallisia", eivät kuitenkaan aikaansaa vaahdonpoiston tai ilmanpoiston sellaista suoritustasoa, joka halutaan tämän keksinnön yhteydessä. Korkeammassa lämpötiloissa, edullisesti vähintään 150 °C:ssa, näyttää esiintyvän toisenlainen kemiallinen reaktio, joka todennäköisesti ei ole palautuva normaalissa huoneenlämmössä tai kohtuullisissa lämpötiloissa, esim. alle 100 °C lämpötiloissa. Kemiallisen sidoksen tämä stabiliteettiaste on tärkeä keksinnön eräiden sovellutusten yhteydessä, jolloin käytetään hyödyksi hydrofobista piidioksidi- tai silikaatti-vaahdonestoainetta ilman poistamiseksi sellaisista vesijärjestelmistä, jotka ominaisesti joutuvat todennäköisesti saavuttamaan lämpötiloja, jotka

lähestyvät veden kiehumapistettä, toisin sanoen 50...95 °C. Vaikka tämä keksintö ei ole sidottu mihinkään teoriaan, luullaan, että ainakin eräitä dehydraatio- tai kondensaatiotyyppisiä reaktioita voi esiintyä alueella 110...250 °C, varsinkin lämpötiloissa yli 150 °C. Luullaan edelleen, että tuloksena saadut suhteellisesti erittäin lujat kemialliset sidokset paljon paremmin antavat hydrofobisuuden ominaisuuksia piidioksidi- tai silikaattiagglomeraateille kuin vetysidokset tai muut samankaltaiset suhteellisen heikot sidokset.

Riippumatta tässä keksinnössä käytetyn hydrofobisen alkoholin tyyppistä näyttää piidioksidi/alkoholin suhteella olevan vaikutusta piipitoisen hydrofobisen tuotteen vaahdonpoisto- tai ilmanpoistovaikutukseen. Näin ollen kaikki piidioksidi/alkoholisuhteet eivät vaikuta yhtä tehokkaasti, vaikkakin jonkinlaista vaikutusta esiintyy erittäin laajalla alueella, eli alueella 1:4...20:1 olevalla piidioksidi/alkoholisuhteella painon mukaan laskettuna. On yleensä eduksi, että piidioksidin määrä ylittää alkoholin määrän painon mukaan laskettuna, mutta ei näytä olevan mitään teknistä etua saavutettavissa käyttämällä yli 20 osaa piidioksidia alkoholin osaa kohden. Optimaalinen painomääräinen suhde näyttää olevan jossain rajojen 5:1 ja 15:1 välillä, ja useimmissa tapauksissa tämä suhde on yli 7:1 mutta alle 13:1. Yhtä vähän yksistään käytetyllä hydrofiilisellä silikaatilla kuin yksistään käytetyllä hydrofobisella alkoholilla ei näytä olevan sanottavaa vaahdonpoisto- tai ilmanpoistovaikutusta, verrattuna yhdistelmään, joka on saatettu reagoimaan korotetuissa lämpötiloissa. Mutta yhdistelmältä, joka on saatettu reagoimaan kohtuullisissa lämpötiloissa alle 100 °C, puuttuu myös vaahdonpoisto- tai ilmanpoistototehokkuus. Nykyään näyttää siltä, että tässä keksinnössä käytettyjen hydrofobisten alkoholien käyttäytyminen on ainutlaatuista eikä analogista läheisesti sukua olevien yhdisteiden, kuten pitkäketjuisten alifaattisten amiinien ja karboksyylihapponen käyttäytymisen kanssa. Luullaan tämän toteamuksen tukevan sitä teoriaa, että silanoli/alkoholi-yhdistelmä kehittää voimakkaita kemiallisia sidoksia reaktiolämpötilojen edellä selitetyllä alueella.

Kantoneste

Kuten tämän alan tekniikassa tunnetaan, voi hydrofobinen nestemäinen kantoaine eli "levittävä neste" lisätä hydrofobisen piidioksidin vaahdonpoisto- ja ilmanpoistotehokkuutta. Tässä keksinnössä pidetään erittäin edullisena käyttää tällaisia nestemäisiä kantoaineita, mutta niiden ei tarvitse olla kalliita silikoniöljyjä, joita eräät aikaisemman tekniikan parissa toimivat suosivat tällä alalla. Itse asiassa suositaan suhteellisen halpoja hiilivetynesteitä (ja niiden suhteellisen inerttejä johdannaisia, jotka sisältävät pienin määrin muita alkuaineita kuten happea, typpeä, rikkiä tai halogeeneja), koska niillä on pienempi taipumus jättää jälkeensä tähteitä (paperiin ja senkaltaiseen), jotka vaikuttavat haitallisesti kykyyn vastaanottaa painomustetta.

Samoin kuin useimmat hiilivedyt ovat tämän keksinnön mukaiset edulliset nestemäiset kantoaineet riittävän hydrofobisia ollakseen veteen liukenemattomia. Edullisina pidetyt mineraaliset hiilivedyt on yleensä luokiteltu parafiinisiksi, nafteenisiksi tai aromaattisiksi riippuen siitä, sisältävätkö ne aromaattisia, alifaattisia tai sykloalifaattisia yhdisteitä sellaisin osamäärin, jotka pyrkivät saattamaan parafiinisen, nafteenisen tai aromaattisen komponentin hallitsevaksi ainakin nesteen tunnusmerkkien mukaan arvosteltuna. Kantonesteessä voi olla läsnä ei-konjugoitunutta ja ei-aromaattista tyydyttämättömyyttä, ilman että tämä aiheuttaa haitallisessa määrin hydrofiilistä luonnetta tai levitysominaisuuksien menetystä. Ei kuitenkaan suosita sellaisia nestemäisiä hiilivetyjä, joilla on suuri höyrynpaine huoneenlämmössä, mutta hyvin pieni höyrynpaine voi kuitenkin olla eduksi sikäli, että tuotteen, kuten paperin pinnassa oleva hiilivetytähde voi haihtua ajan mittaan siten, että jäljelle jää ainoastaan hydrofobinen piidioksidi- tai silikaattitähde, joka sen ansiosta, että se on fysikaalisesti vaikuttanut vaahtoa tai kuplia sisältäviin luonnollisiin tai synteettisiin pinta-aktiivisiin aineisiin, on tullut suhteellisen sopeutuvaksi paperin tyyppillisiin kom-

ponetteihin, kuten täyteaineisiin, pigmentteihin ja sidosaineisiin nähden.

Tämän keksinnön mukaisia vaahdonpoistoseoksia, jotka sisältävät kantonestettä, voidaan todennäköisesti käyttää vesiväliaineissa, jotka siitä prosessista johtuen, joissa näitä väliaineita käytetään tai niitä muodostuu, voivat olla ominaisesti lämpimiä tai kuumia; lämpötilat voivat lähestyä 100 °C, mikä on melko tyypillistä eräille jätenesteille ja senkaltaisille. Koska käsiteltävät vesiväliaineet voivat olla suhteellisen lämpimiä, ei voida menestyksellisesti käyttää hydrofobisia nestemäisiä kantoaineita, jotka kiehuvat lämpötiloissa alle 100 °C tai edes alle 150 °C. Tyypillisten hiilivetytisleidien joukosta ovat bensiinin yläpuolella olevat tislaujakeet (esim. paloöljy, mineraaliöljy, jne) riittävän vähän haihtuvia siten, että niitä voidaan käyttää tässä keksinnössä. Tunnetaan ns. "prosessiöljyjä", joiden alkukiehumapisteet ovat noin 500...600 °C, ja nämä voivat olla soveltuvia edellyttäen, että niiden viskositeetti on sopiva, ja että ne eivät jätä tahdetta, joka olisi haitaksi tämän keksinnön normaalin käytännön yhteydessä.

Koska nestemäinen kantoaine voi joutua alttiiksi niinkin korkeille lämpötiloille kuin 250 °C hydrofobisen piidioksidin tai silikaatin ja hydrofobisen alkoholin välisen kemiallisen reaktion aikana, on alkukiehumapisteiden ja kiehumarajojen edullisesti oltava yli 250 °C. Esimerkkinä mainittakoon, että tyypilliset mineraaliöljytyypiset tisleet kiehuvat lämpötiloissa yli 300 °C, ja tyypillisesti korkeimmassa lämpötilassa kiehuvat komponentit kiehuvat jopa noin 400 °C:ssa.

Hydrofiilisen lähtömateriaalin ja pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin välinen reaktio

Hydrofiilinen piidioksidi tai silikaatti muutetaan keksinnön mukaiseksi pääasiallisesti hydrofobiseksi piidioksidiksi tai silikaatiksi kuumentamalla hydrofiilisen materiaalin ja sopivan pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin seosta. Seos kuu-

mennetaan lämpötilaan yli 100 °C, ja edullisesti vähintään 150 °C:een. Kuten useimmissa kemiallisissa reaktioissa ovat reaktioaika ja lämpötila keskinäisessä riippuvuussuhteessa. 250 °C:ssa reaktioajat ovat erittäin lyhyet, ja tämä voi olla edullista suurien tilavuuksien valmistuksessa. 150 °C:ssa reaktioajat ovat tyypillisesti paljon pitemmät ja voivat olla jopa 3 tai 4 tuntia tai enemmän. On yleensä syytä ylläpitää korotetut lämpötilaolosuhteet vähintään 30 minuttia ja edullisesti vähintään tunnin ajan myös 150 °C yläpuolella olevissa lämpötiloissa. Lämpötila-alueella 150...200 °C käytettävän reaktorin rakenne on suhteellisen yksinkertainen, ja tämä laitteistoon liittyvä tekijä voi myötävaikuttaa suhteellisesti pitempien reaktioaikojen kompensoimiseen. 190...210 °C:ssa on 4 tunnin reaktioaika yleensä riittävä, mutta pitemmätkin ajat voivat tulla kysymykseen.

100 °C ylittävissä lämpötiloissa ovat useimmat tässä keksinnössä suositut hydrofobiset alkoholit nestemäisessä tilassa. Hydrofiilinen piidioksidi tai kiinteä silikaatti voi teoreettisesti muodostaa heterogeenisen reaktiojärjestelmän nestemäisen alkoholin kanssa, edellyttäen, että piipitoisen kiinteän aineen ja nestemäisen tai sulan alkoholin suhde on riittävän pieni. Edulliset suhteet ovat kuitenkin yleensä yli 1:4 (esim. 5:1 tai enemmän), ja on toivottavaa, vaikkakaan ei aivan välttämätöntä, että nestemäinen kantoväliaine on läsnä sen reaktion aikana, joka muodostaa hydrofobisen piidioksidin tai silikaatin. Se suurempi tehokkuus, joka aiheutuu vaahdonpoistoseoksessa olevasta nestemäisestä kantoaineesta, puoltaa lisäksi sellaisen materiaalin kuten nestemäisen hiilivedyn valtaosan sisällyttämistä alkuperäiseen reaktioseokseen. Vaikka tämä keksintö ei ole sitoutunut mihinkään teoriaan luullaan edelleen, että nestemäinen hiilivety voi myötävaikuttaa sellaisen ympäristön luomisessa, jossa sivureaktioiden (esim. alkoholin hapettumisen) esiintyminen on vähemmän todennäköistä. Toisena varotoimenpiteenä lämmitetään hydrofiilisen lähtömateriaalin, hydrofobisen hiilivedyn ja nestemäisen kantoaineen seosta inertissä tai suhteellisen inertissä tai ei-hapettavassa kaasussa tai atmosfäärissä, kuten työssä, hiili-

dioksidissa tai muussa kaupan saatavassa inertissä kaasussa. Reaktio voidaan sopivasti toteuttaa reaktorissa, jossa on sekoitus- tai hämmennysvälineet ja laitteet ei-hapettavan kaasun syöttämiseksi reaktoriin ja poistamiseksi siitä, jolloin tämän kaasun avulla voidaan puhaltaa pois kosteutta ja vesihöyryä samoin kuin ilmaa. Typpi on todettu tehokkaaksi "inerttinä" kaasuna, eikä ole välttämätöntä käyttää suhteellisen kalliita jalokaasuja, kuten argonia.

Sen jälkeen, kun reaktioseoksen kuumennus on sujunut loppuun, kohdistetaan hydrofobista piidioksidia tai silikaattia nestemäiseen kantoaineeseen jakautuneena vaikkakin suhteellisen suurina agglomeraatteina sisältävään reaktioseokseen edullisesti leikkuuvoima. Leikkuun jälkeen nämä suuret agglomeraatit rikkoutuvat pienemmiksi agglomeraateiksi, joiden keskikoko tyypillisesti on pienempi kuin 150 mikrometriä ja edullisesti on rajoissa 1...100 mikrometriä. Sopivana välineenä leikkuuvoiman kohdistamiseksi voi olla kolloidimylly tai senkaltainen. Jauhatuksen tai leikkuun jälkeen seos jäädytetään siten, että estetään suurien agglomeraattien muodostuminen uudelleen. Jos saavutettu viskositeetti on riittävän suuri, on saatu suhteellisen stabiili tuote. Vaihtoehtoisesti voidaan suspensio stabiloida säätämällä sen viskositeettia joko paksuntamisa-ineella tai tiksotropilla tai lisäämällä pintakostutus-stabiloimisainetta suspendoituneiden hiukkasten uudelleen tapahtuvan agglomeroitumisen estämiseksi tai minimoimiseksi.

Niissä tapauksissa, joissa hydrofiilisiä hiukkasia kuumennetaan alkoholissa ilman nestemäistä kantoainetta tai erilaisessa reaktioväliaineessa, voidaan muodostunut hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti dispergoida nestemäiseen hiilivetykantoaineeseen suuren leikkuuvoiman avulla sellaisen tuotteen muodostamiseksi, joka sisältää hydrofobiset hiukkaset tai agglomeraatit tasaisesti suspendoituneina halutussa nestemäisessä kantoaineessa. Käytettäessä edullisina pidettyjä reaktioväliaineita voidaan tämän keksinnön mukaisen prosessin oleelliset vaiheet suorittaa ilman paineessa eli ympäristön

normaalipaineessa. Mikäli leikkuuvaihetta käytetään, voidaan se suorittaa sekä ilman paineessa että huoneenlämmössä.

Kuten aikaisemmin mainittiin, näyttävät korotetut lämpötilaolosuhteet yli 100 tai 110 °C olevan oleellisia pintahydroksiloidun piipitoisen materiaalin ja pääasiallisesti hydrofobisen alkoholin välisten haluttujen kemiallisten sidosten muodostamiseksi, ainakin mikäli otetaan huomioon näiden reaktioiden sujuminen loppuun kohtuullisen lyhyessä ajassa. Nykyään käytettävissä olevat tiedot osoittavat, että korkeampien alkoholien ja saostetun piidioksidin mahdollisesti esiintyvät reaktiot lämpötiloissa, jotka ovat korkeintaan 85 tai ehkä 100 °C, eivät tuota tämän keksinnön mukaisia hydrofobisia piidioksiedeja. Erittäin vaatimaton menestysaste on saavutettu rajoissa 110...125 °C olevilla reaktiolämpötiloilla 4 tunnin kuluessa. Tällä kuumennusasteella saadun tuotteen vertailu tuotteeseen, joka on saatu 200 °C:ssa 4 tuntia suoritettuna reaktion tuloksena, viittaa kuitenkin erittäin voimakkaasti siihen, että 110...125 °C:n alue vaatii ylipitkän aikajakson reaktion saattamiseksi sujumaan loppuun. 200 °C:ssa suoritettu reaktio ei näyttänyt sujuvan loppuun 4 tunnissa.

Keksinnön mukaisten vaahdonpoisto- ja ilmanpoistoseosten käyttö

Tämän keksinnön mukaisia seoksia voidaan käyttää useissa vaahdonpoistosovellutuksissa, jotka liittyvät vedestä laskettujen rainojen valmistukseen, jäte- tai uudelleen kierrätettävien nesteiden käsittelyyn ja muiden vesijärjestelmien käsittelyyn, jotka vesijärjestelmät pyrkivät sulkemaan sisäänsä ilmaa tai muodostamaan vaahtoa. Erikoiskäyttöjen esimerkkeinä mainittakoon vaahdon valvonta mustassa lipeässä, valkolipeässä, ruokatavaran käsittelyssä (esim. juurikassokerin raffinoitukäsittelyissä), jätteiden käsittelyssä (esim. jätevesilaitoksissa), uudelleen kierrätettävää paperia tai muita vedestä laskettuja rainoja kuidutettaessa uudelleen massoiksi ja/tai mustetta poistettaessa niistä, sekä sulfiittiliemien käsittelyssä.

Vanhoja sanomalehtiä, aikakauslehtiä ja muita uudelleenkäytettäviä papereita uudelleen massaksi kuidutettaessa, joissa papereissa tyypillisesti on painatusta, survotaan tämä uudelleenkierrätettävä paperi ja keitetään emäksisessä aineessa ja pintakostutusaineessa. Tällaisessa uudelleenkuidutusprosessissa käytettävien ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden esimerkkeinä mainittakoon tyypillisesti fenoliyhdisteiden etoksi-laatit tai oksietyleeniketjun muut hydrofobiset pääteryhmät. Musteenpoisto ja uudelleenkuidutus ovat tyypillisiä tämän keksinnön mukaisten seosten käyttöaloja ainakin eräässä suhteessa: uudelleenkuidutus- tai musteenpoistoväliaineella on tyypillisesti kohtuullisesti korotettu lämpötila, joka lähes-tyy veden kiehumapistettä ja on esim. yli 30 °C ja enemmän tyypillisesti 50...80 °C. Uudelleenkuidutuksen aikana on tehtävänä poistaa musteet, märkälujutta lisäävät hartsit, savi ja muut aineet, joita alkuaan on lisätty paperiin, ja täten pelastaa käyttökelpoinen massa. Tämän prosessin raakamateriaalia sanotaan paperiteollisuudessa joskus "hylkymassaksi".

Keittämisen jälkeen massa erotetaan nesteestä seulalla. Tämä massa "pestään" tarpeen vaatiessa, tavallisesti kolmesta viiteen kertaan vedellä suspendoimalla massa uudelleen ja kuivaa-malla se seulalla jokaisen pesun yhteydessä. Nämä vaiheet myötävaikuttavat liukoisten samoin kuin liukenemattomien jät-teiden poistamiseen massasta. Pesu- ja kuivauskäsittelyn aika-na ilmakuplat, jotka aiheutuvat pintakostutusaineiden käytöstä uudelleenkuidutus- tai musteenpoistokäsittelyn aikana, sulkeu-tuvat massaan ja estävät "pesuveden" poisvalumista. "Pesuve-teen" tyypillisesti ei sisällytetä mitään lisäainetta. Lisää-mällä tähän "pesuveteen" vaahdonpoistoainetta saadaan kuplat murtumaan ja pesukäsittelyn tehokkuus suurenemaan, varsinkin kuivausvaiheiden kohdalta. Koska vaahdonpoistoaineen käytöllä saavutetaan veden pienempi pidättäminen massassa, jää massaan liuenneita kiinteitä aineita samoin kuin suspendoituneita kiinteitä aineita.

Tämän keksinnön mukaisten seosten muihin sovellutuksiin sisäl-tyy vaahdonpoistoaineiden käyttö teollisuuden vesiverhotyyppi-

sissä maalauskojeissa, vaahdonpoistoaineina lateksimaaleissa, jne. Näyttää siltä, että tämän keksinnön mukaiset vaahdonpoisto- ja ilmanpoistoseokset eivät pyri muodostamaan raskaita hienojakoisia jätteitä tai aiheuttamaan kasaumia sellaisissa järjestelmissä, kuten uudelleenkierrätetyissä papereissa, joista muste on poistettu ja jotka on uudelleen kuidutettu massoiksi.

Menetelmä keksinnön mukaisen vaahdonpoistoseoksen käyttämiseksi on yleensä erittäin yksinkertainen ja vastaa yleensä aikaisemman tekniikan mukaista käytäntöä vaahtoavien vesijärjestelmien, kuten mustan lipeän käsittelyä. Suhteellisen pieni määrä vaahdonpoistoseosta voidaan lisätä suoraan mustaan lipeään tai muuhun vesijärjestelmään. Tyypillisesti tarvitaan paljon vähemmän kuin 1 paino-% vaahdonpoistamiseksi merkityksellisessä määrin, ja 0,1 paino-% pienemmät määrät ovat tyypillisiä siinäkin tapauksessa, että kantoaineen vesinesteen paino lasketaan mukaan vaahdonpoistojärjestelmän osana. (Tyypillisesti hydrofobinen piidioksidi tai silikaatti, kun se dispergoidaan tai muulla tavoin jaetaan nestemäiseen hiilivetykantoaineeseen, muodostaa vain pienen osan koko vaahdonpoistoseoksesta, tyypillisesti noin 1...30 paino-% järjestelmästä).

Ennestään tunnettuja vaahdonpoistoseoksia on käytetty samankaltaisella tavalla kuin tämän keksinnön mukaisia seoksia, ja aikaisemman tekniikan selitykset antavat taustan tällaisille käytöille. Katso esim. US-patenttia nro 3.180.786 (Domba ja kumpp.), myönnetty 27.4.1965; US-patenttia nro 3.207.698 (Liebling ja kumpp), myönnetty 21.9.1965; US-patenttia nro 3.408.306 (Boylan ja kumpp.), myönnetty 29.10.1968; US-patenttia nro 3.492.242 (Carney ja kumpp.), myönnetty 27.1.1970; US-patenttia nro 3.501.373 (Ellingworth), myönnetty 17.3.1970; US-patenttia nro 4.082.691 (Berger), myönnetty 4.4.1978 ja US-patenttia nro 4.107.073 (Maciaszek), myönnetty 15.8.1978.

Kuten US-patentissa nro 3.408.306 on tähdennetty, on vaahdonpoistoseoksia yleensä lisättävä määrin yli 1 miljoonaa osaa

kohden, mutta on vähän voitettavissa lisäämällä määriä yli noin 1 osa käsiteltävän vesiväliaineen 100 osaa kohden. Olettaen, että ei muodostu mitään haitallisia jätteitä, on kuitenkin ilmeisesti lisättävän määrän ylärajana kustannustekijä.

Vaahdonestokyvyn arvostelu

Keksinnön mukaisten seosten ja vertailuseosten vaahdonestokyvyn tehokkuus määritettiin kaikissa tapauksissa "Glewwe Foam"-mittarissa, joka antaa dynaamisen vaahtoamiskokeen pikemminkin kuin staattisen kokeen (kuten on laita "Ross-Miles"-vaahtoamiskokeessa). Dynaamista vaahtomittaria pidetään sopivampana teollisuusolosuhteiden, esim. paperitehtaassa vallitsevien olosuhteiden simuloimiseksi. Tämän Glewwe-Foam-kokeen laitteisto ja yleinen menetelmä on selitetty US-patentissa nro 3.899.387, sarake 12, rivit 45 ja seuraavat. Itse vaahtomittarina on termostaatilla varustettu säiliö ja pumppu vaahtoamistaipumuksia omaavan vesiväliaineen, esim. mustan lipeän näytteen kierrättämiseksi uudelleen. Vaahto, joka kehittyy mustan lipeän virran iskiessä säiliössä olevaan mustaan lipeään aiheuttaa vaahdon muodostusta. Vaahdon korkeus mustan lipeän yläpuolella mitataan eri pitkien aikavälien kuluttua ja tämä antaa mustaan lipeään lisätyn vaahdonestoaineen tehokkuuden suhteellisen mitan. Kaikissa tapauksissa käytettiin 3000 ml tehtaan mustaa lipeää, ja tähän mustaan lipeään lisättiin 0,5 ml eri kokeiltuja vaahdonestoaineita. Musta lipeä lämmitettiin 82 °C:een, ja vaahtoamiskoe suoritettiin 42 kPa:ssa ja 82 °C:ssa käyttöolosuhteiden simuloimiseksi. Tämän vaahtomittarin säiliönä on ruostumatonta terästä oleva laboratoriopikari, jonka kapasiteetti on 3000 ml. Tähän pikariin on silikoni-tiivistysaineen avulla tiiviisti liitetty kirkas pleksilasiputki, joka tiiviisti sovittuu pikarin sisäseinämiin. Tämän ansiosta laitteen käyttäjä voi mitata vaahdon korkeuden neste-pinnan yläpuolella. Pikarin korkeus on noin 19 cm ja halkaisija on noin 18 cm, ja pleksilasiputki ulottuu noin 30...35 cm tämän pikarin huulen yläpuolelle. Nämä mittaukset osoittavat, että 17...18 cm suuriset vaahdon tasot vastaavat suunnilleen puolet paperitehtaan mustan lipeän säiliön kapasitee-

tista. Toisessa ääritapauksessa on vaahdon 10 mm tai tätä pienempi korkeus suhteellisen merkityksetön, ja vaahdon korkeus, joka on pienempi kuin 5 mm, voidaan melkein jättää huomioonottamatta. Glewwe-Foam-mittarissa tapahtuvan sekoittamisen määrän luullaan kehittävän olosuhteita (vaikkakin pienessä eli laboratoriomittakaavassa), jotka voivat olla ankarampia kuin paperitehtaassa esiintyvät olosuhteet, varsinkin mustaa lipeää käsiteltäessä. Näin ollen koetuloksiin luullaan sisältyvän varmuustekijän, joka myötävaikuttaa niiden merkityksellisyden varmistamiseksi.

Vaahdonpoistoseosten muut komponentit

Tämän alan tekniikasta tunnetulla tavalla voidaan sellaisia komponentteja, kuten väriaineita, täyteaineita, pintakostutusaineita, viskositeetin säätöaineita, jne., lisätä hydrofobiseen piidioksidia sisältävään vaahdonpoistoseokseen, varsinkin siinä tapauksessa, että seoksen valtaosana (esim. 70...95 paino-%) on nestemäinen kantoaine.

Tämän keksinnön periaate ja soveltaminen havainnollistetaan seuraavissa ei-rajoittavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

Taulukossa 1 esitetään yhteenvedona tietoja keksinnön mukaisien tuotteiden vaahdonpoistokyvystä verrattuna useisiin omistusoikeudellisiin tavanomaisten piidioksidi/silikoni-vaahdonpoistoaineiden näytteisiin ja yhteen laboratoriossa valmistettuun näytteeseen. Alkoholitähteenä oli "Alfol"-alkoholi (pääasiallinen lineaarinen alkoholi), Conoco Chemical Companyn tuotteen tavaramerkki. Hydrofiilisen piidioksidin lähteenä oli aikaisemmin selitetty "QUSO G30" (tavaramerkki). Eri ketjunpituuden omaavat alkoholit, jotka on merkitty 810, 1014, 1218, 1618 ja 20+, tarkoittavat alkoholin tislausejakeita, joiden pääasialliset ketjun pituudet ovat vastaavasti C₈-10, C₁₀-14, C₁₂-18, C₁₆-18 ja C₂₀+. Piidioksidin ja alkoholin suhdetta vaihdeltiin rajoissa 0,25:...4:1. Alkoholi saatettiin reagoi-

maan piidioksidin kanssa suspensiona paloöljy- ja bensiinijakeiden välisessä kiviöljyjakeessa 4 h, 190 °C:ssa. Muodostuneita tuotteita ei jauhettu. Vaahdonpoisto arvosteltiin aikaisemmin selitetyllä Glewwe-Foam-mittarilla, ja vaahdon korkeus tarkastettiin 30...300 sekunnin pituisten uudelleenkierrätysaikojen kuluttua. Silikonilla käsitellyt piidioksidit olivat "Thomson Hayward"-tuotetta "Antifoam 100" dispergoituna paloöljy- ja bensiinijakeiden väliseen kiviöljyjakeeseen. DF-250 on tuote, jota valmistaa Mazer Chemical Co, ja jonka ilmoitetaan sisältävän 7% silikonilla käsiteltyä piidioksidia ja 93% paloöljy- ja bensiinijakeiden välissä olevaa kiviöljyjaetta. "Nopco M-72" on Nopco Chemical Co:n omistusoikeudellista silikonilla käsiteltyä piidioksidituotetta. DF-12 on samanlaista kuin DF-250, mutta se valmistettiin laboratoriossa käyttämällä Dow Corning-silikoninestettä Q-2 3011 (2 paino-osaa) ja "QUSO"-piidioksidia (5 paino-osaa) ja kuumentamalla paloöljy- ja bensiinijakeiden välissä olevassa kiviöljyjakeessa 3 tuntia 100 °C:ssa. Tuote oli jauhettu kolloidimyllyssä, jonka asettelu oli 0,13 mm.

Taulukko 1

Alkoholin ketjunpituuksien ja piidioksidi/alkoholisuhteiden (1:4...4:1) vaikutus vaahdonpoistotehokkuuteen selluloosatehtaan mustan lipeän yhteydessä 2

Alfot	alkoholia, g	Piidioksi- dia "Qso", g	Si OH ³ suhde	Mineraali- öljy ⁴	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierrätysaikojen jälkeen 82 °C:ssa										
					30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
810	8,05	2,0	0,25	89,95	0	11,4	15,2	17,8	19,0	20,0	22,0	22,0	22,0	24,1	24,8
810	5,0	5,0	1	90,0	0	0	1,3	3,8	6,3	10,8	12,1	12,1	12,8	13,3	14,6
810	2,0	8,0	4	90,0	0	0	0	0	0,6	1,9	4,4	4,4	8,9	10,0	10,0
1014	6,67	3,33	0,5	90,0	0	0	0	1,9	7,6	11,4	13,3	13,3	15,2	17,1	17,8
1014	3,40	6,67	2	89,93	0	0	0	0	0	1,9	10,2	10,2	12,1	14,0	14,6
1218	8,0	2,0	0,25	90,0	0	0	0	1,3	2,5	8,9	12,7	12,7	14,0	15,2	15,9
1218	6,69	3,33	0,5	89,98	0	0	1,3	1,9	1,9	3,2	8,2	8,2	10,2	11,4	12,1
1218	5,0	5,0	1	90,0	0	0	0	0	1,3	2,5	5,1	5,1	8,9	10,2	10,8
1218	2,0	8,0	4	90,0	0	0	0	0	0,6	3,2	10,2	10,2	11,4	12,1	12,1
1618	6,67	3,33	0,5	90,0	0	0	0	0	1,3	5,1	9,2	9,2	11,4	12,8	14,0
1618	3,33	6,67	2	90,0	0	0	0	1,3	7,6	12,1	12,1	12,1	12,7	13,3	14,0
20+	8,0	2,0	0,25	90,0	0	0	0	0	1,3	3,8	12,8	12,8	15,2	17,1	17,8
20+	5,0	5,0	1	90,0	0	0	0	0	1,9	7,0	12,1	12,1	12,7	14,0	15,2
20+	2,0	8,0	4	90,0	0	0	0	0	1,3	1,3	1,3	1,3	2,5	5,1	10,2
"Thompson Hayward Antifoam"					2,5	6,3	10,2	12,7	13,3	15,2	15,2	15,2	15,9	16,5	17,1
DF-250					0	0,6	1,3	9,2	12,1	12,7	13,3	13,3	14,0	14,6	15,2
DF-12					0,6	6,3	10,8	12,7	14,0	14,6	14,6	14,6	15,2	15,2	15,2
NOPO M-72					0,6	1,3	1,3	1,9	1,9	2,5	3,2	3,2	1,9	2,5	4,4

1 = Alfol-alkoholi, tavaramerkki, Conoco Chemical Co 2 = annostus: 0,5 ml vaahdonpoistoainetta/
3000 ml mustaa lipeää

2 = kaikkien "Alfol"/piidioksidituotteiden lämpökäsittely: 4 = mineraaliöljynä palööllyjakeen ja bensini-
4 tuntia 190 °C:ssa jakeen välillä oleva mineraaliöljyjae

Esimerkki 2

Taulukko 2 esittää yhteenvetona piidioksidin ja alkoholin suhteen laajuutta (taulukon 1 mukaan käytetyn) C₁₀₋₁₄-alkoholin yhteydessä optimisuhteen määrittämiseksi. Kaikissa muissa suhteissa tämä esimerkki seuraa esimerkkiä 1. Tämän taulukon vaahdonpoistokokeen tulokset ja vastaavat arvot taulukon 1 mukaiselle C₁₀₋₁₄-alkoholille osoittavat, että piidioksidin ja alkoholin suhde = 0,5 voi olla liian pieni ja = 18 liian suuri optimaalisten tulosten saavuttamiseksi tällä alkoholilla. On huomattava, että "vertailu", jona oli lämpökäsitellyn piidioksidin ja edellisessä esimerkissä määritellyn mineraaliöljyn seos, ei osoittanut mitään merkityksellistä vaahdonestokykyä. Noin 23 cm on likimain suurin vaahdon korkeus, jonka Glewwe Foam-kokeilulaite kykenee mittaamaan.

Taulukko 2

Piidioksidin ja alkoholin eri suhteiden (17:1...7:1) vaikutus C₁₀₋₁₄-alkoholia¹ käytettäessä vaahdonpoistotehokkuuteen selluloosatehtaan mustan lipeän yhteydessä

C ₁₀₋₁₄ -alkoholin määrä, g	Piidioksidin määrä, g	Si/Oh ³ suhde	Mineraaliöljyä, g	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierrätysaikaisten jälkeen ²										
				30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
0,65	8,75	13	90,60	0	0	0,6	0,6	1,3	1,3	1,9	1,9	3,2	4,4	5,7
1,25	8,75	7	90,00	0	0	0	0,6	1,3	1,3	1,9	1,9	2,5	3,8	6,3
0,65	12,0	18	87,35	0	0	0,6	1,9	3,2	3,2	5,1	10,2	12,1	14,6	17,1
1,25	12,0	9,6	86,75	0	0	0	0	0,6	0,6	1,3	1,9	2,5	5,1	5,7
Ver-														
tailu	10,0		90,0	9,2	13,3	16,5	21,6	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9

1 = Alfol-alkoholi, tavaramerkki, Conoco Chemical Co, C₁₀₋₁₄-alkoholi

2 = annostus: 0,5 ml vaahdonpoistoainetta/3000 ml mustaa lipeää

3 = lämpökäsittely 4 tuntia 190 °C:ssa

4 = mineraaliöljynä paloöljyjakeen ja bensinijakeen välillä oleva mineraaliöljyjae

Esimerkki 3

Taulukko 3 esittää yhteenvedona C₁₀₋₁₄₋, C₁₂₋₁₈₋ ja C₂₀₊₋alkoholilla käsitellyn piidioksidin vaahdonpoistoaktiiviteettia piidioksidin ja alkoholin suhteilla 8:1...12:1, jolloin piidioksidina oli saostettu piidioksidi ("QUSO G30") ja höyrystetty piidioksidi ("Cab-O-Sil M-5", tavaramerkki, Cabot Corporation). Reaktioajat ja vaahdonpoistokokeet olivat samat kuin esimerkin 1 tuotteille. Tämän esimerkin olosuhteissa näyttää siltä, että mitään merkityksellistä eroa ei ole saostettua piidioksidia ja höyrystettyä piidioksidia käytettäessä.

Taulukko 3

Hydrofiilisen piidioksidilähteen, alkoholin ketjupituuden ja piidioksidi/alkoholisuhteiden vaikutus vaahdonpoistotehokkuuteen selluloosatehtaan mustan lipeän yhteydessä

Alkoholipiidioksidin määrä, g	Alkoholimäärä, g	SI/OH-suhde	Mineraali-öljyä, g	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierrätysaikojen jälkeen										
				30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
1014 8,89 [*]	1,11	8	90,00	0	0	0	0,6	1,3	1,3	1,3	1,9	2,5	6,3	11,4
1014 9,23 [*]	0,77	12 ^{**}	90,00	I 0	0	0,6	1,3	1,3	1,9	3,2	7,6	13,3	15,2	17,1
10,14 8,89 [†]	1,11	8	90,00	0	0	0	0,6	1,3	1,3	2,5	4,4	10,2	12,7	15,2
1014 9,23 [†]	0,77	12	90,00	0	0	0	0	1,3	2,5	4,4	10,2	12,7	15,2	17,1
1218 8,89 [*]	1,11	8	90,00	0	0	0,6	1,3	1,9	4,4	10,2	12,7	14,6	17,1	15,2
1218 9,23 [*]	0,77	12 ^{**}	90,00	I 0	0	0,6	1,3	3,2	7,6	10,2	12,7	15,2	12,1	10,8
1218 8,89 [†]	1,11	8	90,00	0	0	0,6	1,3	2,5	2,5	3,8	9,2	10,8	12,7	10,8
1218 9,23 [†]	0,77	12	90,00	0	0	0,6	1,3	1,9	1,9	2,5	3,2	5,7	8,9	12,7
20+ 8,89 [*]	1,59	8	89,52	0	0	0	1,3	1,9	3,8	3,8	12,1	14,6	16,5	10,2
20+ 9,23 [*]	1,10	12 ^{**}	89,67	I 0	0	0,6	1,3	1,9	2,5	3,8	4,4	11,4	13,3	10,2
20+ 8,89 [†]	1,59	8	89,52	0	0	0	0,6	1,9	2,5	3,8	9,2	11,4	13,3	10,2
20+ 9,23 [†]	1,10	12	89,67	0	0	0,6	0,6	1,3	1,9	1,9	2,5	3,8	10,2	15,2

* "Cab-O-Sil M-5" (höyrytetyn piidioksidin tavaramerkki)

† "QUSO G30" (saostetun piidioksidin tavaramerkki)

** I ja II ovat toistoja

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä määritettiin leikkuun (hiukkaskoon) vaikutus alkoholin ja piidioksidin reaktiotuotteeseen mineraaliöljyssä (määritelty esimerkissä 1), kun alkoholin ja piidioksidin suhde oli 0,5:1 ja käytettiin C₁₂₋₁₈-alkoholia. Reaktio-olosuhteet olivat samat ja vaahdonpoistokokeet suoritettiin samalla tavoin kuin esimerkissä 1 ilmoitettujen tulosten saamiseksi.

Reagoimaan saatettu tuote homogenoitiin "Gifford-Wood, W-series Colloid Mill"-laitteessa. Ilmoitetut hiukkaskoot ovat laskettuja arvoja, jotka määritettiin kolloidimyllyn asettelun mukaan. Tuotetta homogenoitiin 5 minuuttia.

Taulukon 4 lukuarvot osoittavat, että optimaalinen hiukkaskoko on rajoissa noin 30...60 mikrometriä, vaikka koko alueella 5...100 mikrometriä katsottiin esiintyvän vaahdonpoistoaktiiviteettia.

Taulukko 4

Hiukkaskoon vaikutus vaahdonpoistotehokkuuteen;
 piidioksidia käsitelty C₁₂₋₁₈-alkoholilla; piidioksidin ja alkoholin suhde = 0,5:1,0

C ₁₂₋₁₈ -alkohol lin määrä, g	Piidioksidin "QUSO G30" määrä, g	Si/OH-suhde	Mikrometrejä	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierrätysaikojen jälkeen 82 °C:ssa										
				30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
6,67	3,33	0,5	100	0	0	1,3	3,2	10,2	12,7	14,0	14,0	14,0	14,6	15,2
6,67	3,33	0,5	75	0	0	1,3	3,2	9,2	10,8	11,4	12,1	12,1	12,1	12,7
6,67	3,33	0,5	50	0	0	0	1,3	2,5	6,3	10,2	12,1	12,1	12,7	12,7
6,67	3,33	0,5	25	0	0	0	1,3	2,5	8,9	10,8	11,4	12,1	12,1	12,7
6,67	3,33	0,5	5	0	0	1,3	7,6	10,2	11,4	12,1	12,7	13,3	14,0	14,0

Esimerkki 5

Piidioksidin ja alkoholin suhteen varmistustutkimuksia suoritettiin C₂₀₊-alkoholilla piidioksidin ja alkoholin painosuhteilla 7:1, 8:1, 9:1 ja 10:1. Vaahdonpoistokokeiden reaktioajat ja olosuhteet olivat samat kuin esimerkin 1 tuotteille. Taulukon 5 lukuarvot osoittavat, että vaikka piidioksidin ja alkoholin suhde tätä alkoholia ja saostettua piidioksidia käytettäessä on optimaalinen arvolla noin 9:1, näyttää suhteiden koko alue 7:1...10:1 tyydyttävältä.

Taulukko 5

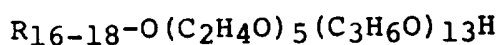
Toisto, C₂₀₊-alkoholin ja piidioksidin suhteen vaikutus
vaahdonpoistotehokkuuteen, varmistus

C ₂₀₊ -alkoholin määrä, g	"QUSO G30":n määrä, g	SI/OH-suhde	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierätyksaikojen jälkeen												
			30	60	90	120	150	180	210	240	270	300			
1,78	8,75	7	0	0	0,6	0,6	1,3	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2,5	2,5	2,5
1,59	8,89	8	0	0	0,6	0,6	1,3	1,9	1,9	1,9	2,5	2,5	2,5	2,5	3,2
1,43	9,00	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
1,30	9,10	10	0	0	0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3	1,3	1,3	1,3	1,9

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä, jonka tulokset on yhteenvedona esitetty taulukossa 6, määritettiin reaktiolämpötilan vaikutus vaahdonpoisto-ominaisuuksiin, kun reaktioajan pituus oli 4 tuntia. Käytettäessä C₂₀₊-alkoholia, saostettua piidioksidia, ja piidioksidin ja alkoholin suhdetta 9:1 nähdään, että parempia vaahdonpoistutuloksia saavutettiin reaktiolämpötilalla 200 °C kuin 70...85 °C tai 110...125 °C. Näyte, joka saatettiin reagoimaan 200 °C:ssa sisälsi lisäksi reaktion aikana tolueenia yritettäessä poistaa vettä reaktioseoksesta atseotrooppina käyttämällä palautustislaus/vesiloukkujärjestelmää samalla tavoin kuin tavanomaisessa tolueenin ja veden palautustislausjärjestelmässä vesipitoisuuksien määrittämiseksi analyyttistä määritystä varten. Tolueeni poistettiin tuotteesta reaktion päätyttyä. Tässä kokeessa käytettiin toista mustan lipeän näytettä, koska mustan lipeän alkupeäinen erä oli loppunut; tämän ei oletettu vaikuttavan taulukon esittämien arvojen suhteelliseen merkityksellisyyteen.

Näiden kolmen kokeen lisäksi, joissa käytettiin yksinkertaista C₂₀₊-alkoholia, käytettiin tuotetta "LF-083" alkoholina, joka saatettiin reagoimaan piidioksidin kanssa. LF-083 on etyleenin ja propyleenioksidin segmenttipolymeraatti. Sitä valmistettiin kondensoimalla viisi moolia etyleenioksidia lineaarisen primäärin alkoholien ("Alfol"-alkoholin C₁₆₋₁₈) kanssa, minkä jälkeen kondensoidaan 13 moolia propyleenioksidia. Tätä tuotetta kuvaa lähemmin kaava



jossa kaavassa R₁₆₋₁₈ on primäärinen alkoholi, joka sisältää C₁₆₋₁₈ hiiliatomia ja etyleenioksi- ja propyleenioksi-ryhmiä edustavat vastaavasti (C₂H₄O) ja (C₃H₆O). Saostetun piidioksidin ja tuotteen LF-083 painosuhdetta vaihdeltiin rajoissa 0,25:1...12:1. Reaktioaika oli 4 tuntia ja lämpötila 200 °C. Paras suorituskyky havaittiin Si/OH-suhteella 0,5:1. Ensimmäisten 180 sekunnin aikana "LF-083"-piidioksidituotteen suorituskyky tällä Si/OH-suhteella oli huonompi kuin yksinkertaisen alkoholien/piidioksidituotteen suorituskyky, joka saavutettiin 200 °C:n reaktiossa.

Taulukko 6

Reaktiolämpötilan vaikutus vaahdonpoistotehokkuuteen

Reaktio- lämpötila °C	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierrätysaikojen jälkeen 82 °C:ssa												
	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	
70...85*	0,6	2,5	4,4	7,6	8,9	10,2	10,2	10,2	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4
110...125*	0	0,6	2,5	5,1	7,6	8,9	9,2	9,2	9,2	10,2	10,2	10,2	10,8
200*	0	0	0	0,6	1,3	1,3	2,5	2,5	2,5	3,2	3,2	3,2	3,2
200**	0	1,3	1,9	2,5	3,2	3,2	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8

* muut olosuhteet ja materiaalit (kolmessa ensimmäisessä ajossa):

reaktioaika 4 tuntia

Si/OH-suhde 4:1

"Alfol"- (tavaramerkki)-alkoholi C₂₀+

alkoholimäärä, 1,43 g

tuotteen "QUSO G30"-määrä (saostetun piidioksidin tavaramerkki), 9 g

**

reaktioaika 4 tuntia

Si/OH-suhde 0,5:1

"LF-083"-määrä 6,67 g

"QUSO G30"-määrä 3,33 g

C₂₀+ -ekvivalenttisuhte 2:1

Esimerkki 7

Esimerkki 7, taulukko 7, esittää yhteenvedona saostetun piidioksidin ja C₂₀₊-alkoholin reaktiotuotteen vaahdonpoist ominaisuuksia eri piidioksidi/alkoholisuhteilla, alkaen nol-
lasta (kokonaan alkoholia, ei mitään piidioksidia),
∞ :een (kokonaan piidioksidia, ei mitään alkoholia).
Kaikki reaktiot suoritettiin 4 tuntia 200 °C:ssa. Kokonaan
alkoholi ja mineraaliöljy ja kokonaan piidioksidi ja mineraaliöljy osoittivat huonoa vaahdonpoistokykyä (mineraaliöljy on määritelty esimerkissä 1). Piidioksidin ja alkoholin suhteet 0,25 ja 12 osoittivat jonkin verran vaahdonpoistoaktiiviteet-
tia. Tämän alkoholin ja tämän piidioksidin optimaaliset suh-
teet näyttivät olevan rajoissa piidioksidin ja alkoholin suh-
teet 7:10.

Taulukko 7

Piidioksidin/C₂₀₊-alkoholisuhteen vaikutus

Si/OH Vaahdon korkeus, cm, seuraavien uudelleen-
kierrätysaikojen jälkeen

Suhde	120 sek	210 sek	300 sek
0 (kokonaan alkoholia)	25,5	24,1	24,1
0,25	0	12,7	17,8
1	0	12,1	15,2
4	0	1,3	10,2
7	0,6	1,9	2,5
8	0,6	1,9	3,2
9	0	0	0,6
10	0,6	0,6	1,9
12	0,6	4,4	15,2
∞ (kokonaan piidioksidi- dia)	21,6	22,9	22,9

Edellisissä esimerkeissä on oletettava (paitsi milloin muuta on sanottu), että jokaisessa esimerkissä käytettiin mustan

lipeän eri näytettä. Mustan lipeän eräillä näytteillä (varsinkin jos ne ovat eri panoksista) on enemmän taipumusta vaahtoamiseen kuin toisilla, eikä esimerkkien välisiä vertailuja voida tehdä tieteellisellä tarkkuudella. Jopa käytettäessä mustan lipeän samaa erää voi testitulosten toistaminen antaa tulokseksi vaahdon korkeuden vaihteluja, jotka ovat riippumattomat kulloinkin kokeillusta vaahdonpoistoaineesta; ks. esimerkin 3 taulukkoa 3. Vaahtoamiskokeiden tulosten luullaan kuitenkin riittävän luotettaviksi näissä esimerkeissä tehtyjen johtopäätösten sallimiseksi.

Edellisissä esimerkeissä käytetyt Alfol (R)-alkoholit ovat kaupan saatavia eri tislejakeina (pääasiallisina ketjunpituuksina) kuten C₈-C₁₀, C₁₀-C₁₄, jne., ja optimaaliset tislejakeet näyttävät olevan "Alfol 20+" ja "Alfol 22+". Nämä tislejakeet selitetään seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

Sekä 20+- ja 22+- (ks myös 20+ S.P. ja 22+ S.P.) Alfol (R)-alkoholit ovat suuren molekyylipainon omaavien, yleensä C₂₀-C₂₈ rajoissa olevien lineaaristen primääristen alkoholien seoksia. Ne ovat ei-valkoisia, likimain hajuttomia, vahamaisia kiinteitä aineita, joita on saatavissa massana ja hiutaleina. 20+ S.P. ja 22+ S.P.-seoksia on perusteellisesti puhdistettu huoneenlämmössä. Niitä on käytetty vaahdonpoistoaineina paperi-, lateksi- ja muita vesilietteitä varten. Tyypilliset sulamisrajat ovat 45...54 °C (tuotteiden 20+ tai 20+ S.P.) ja 45...58 °C (tuotteiden 22+ tai 22+ S.P.). Leimahduspisteet ovat tyypillisesti yli 190 °C. Tyypilliset hydroksyylliluvut ovat rajoissa 109...143, jodiluvut ovat rajoissa 10...15 ja saippuoitumisluvut ovat rajoissa 6...9. Alfol (R)-seoksesta on 65...81 paino-% alifaattista alkoholia, ja epäpuhtauksia on vähiten 20+ S.P.-Alfol (R)-alkoholissa. Alifaattisessa alkoholiosassa (toisin sanoen 100% alkoholin perusteella) on homologiin jakautuma seuraava:

Jakautuma, paino-%

Homologi	Alfol(R) 20+	Alfol(R) 20+ S.P.	Alfol(R) 22+	Alfol(R) 22+ S.P.
C ₁₈ ja alempi	2	1	tähde	tähde
C ₂₀	50	50	5	8
C ₂₂	28	30	50	51
C ₂₄	12	12	26	25
C ₂₆	5	5	8	10
C ₂₈ ja korkeampi	3	2	8	6

Toisin sanoen täten kaikki nämä tislaujakeet muodostuvat pääasiallisesti C₂₀-C₂₆- tai C₂₀-C₂₈-alifaattisista, suora-
viivaisista primäärisistä alkoholeista.

Esimerkki 8

Pitäen mielessä edellä esitetyt havainnot mustan lipeän näyt-
teiden vaihtelevuuden suhteen kokeiltiin eräitä aktiivista
vetyä sisältäviä hydrofobisia, orgaanisia yhdisteitä määrätyn
mustan lipeän näytteen kanssa, ja tämän keksinnön mukainen
seos otettiin mukaan koesarjoihin vertailustandardin saamisek-
si. Tämän keksinnön mukainen seos valmistettiin saattamalla
C₁₂-C₁₅-lineaarinen primäärinen nestemäinen alkoholi
(Neodol(R) 25) reagoimaan hydrofiilisen piidioksidin ("QUSO
G30") kanssa piidioksidin ja alkoholin (Si/OH") suhteella 8:1
neljä tuntia 200 °C:ssa. Koesarjoihin sisällytettiin myös
keksinnön kaksi vähiten suosittua suoritusmuotoa (piidioksidin
ja alkoholin reaktiotuote, sama piidioksidi, sama reaktioaika
ja -lämpötila, sama Si/OH-suhde), jolloin alkoholeissa oli
haarautuneita hiiliketjuja, eli "Henkel GT-2428" (C₂₄-C₂₈-
_haaraketjuinen alkoholi) ja "Henkel GT-1620" (C₁₆-C₂₀-haara-
ketjuinen alkoholi). Muina kokeiltavina yhdisteinä olivat:
a) polyoksi-propyleeniglykoli, molekyyli-paino 1000 ("PPG-
1000")

b) $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{Ph}$, jossa kaavassa $R = \text{C}_{10}\text{C}_{22}$, suoraketjuinen alifaattinen, n on 6...30 ja Ph on fenyyli (ks. US-patenttia nro 3.444.242, Rue ja kumpp, myönnetty 13.5.1969).

c) glykoli $\text{HO}-(\text{PO})_a-(\text{EO})_b-(\text{AO})_c-(\text{EO})_d-(\text{PO})_e-\text{H}$, jossa kaavassa AO on pääasiallisesti propyleenioksidi, PO on propyleenioksi ja EO on etyleenioksi, ja a, b, c, d, e kaikki ovat riittävän suuria kokonaislukuja molekyylipainon saattamiseksi arvoon noin 3000...5000; e on riittävän suuri siten, että $-(\text{AO})_c-$ muodostaa noin kolmanneksen (glykolin painosta), yhteensitovat hydrofiiliset ketjut yhdessä muodostavat painon toisen kolmanneksen, ja viimeinen kolmannes on pätehydrofobisia ketjuja (ks. US-patenttia nro 3.082.172, Temple ja kumpp, myönnetty 19.3.1963, varsinkin saraketta 2, rivejä 45...71);

d) palmitiinihappo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

e) oktadesyyliamiini $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Mitään yritystä ei tehty Si/OH-suhteiden optimoimiseksi.

"Neodol(R)"- ja "Henkel"-alkoholit saatettiin reagoimaan Si/OH-suhteilla 8:1, kokeiden perusteella, edellisissä esimerkeissä selitettyjen Alfol(R)-alkoholien kanssa. "PPG-1000"-glykoli (yhdiste a)) toimi hyvin Si/OH-suhteella 1:1, joten tätä suhdetta käytettiin vertailuyhdisteille b)...e). Kaikki piidioksidin ja toisen reaktiokomponentin väliset reaktiot suoritettiin 4 tuntia 200 °C:ssa.

Tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taul. 8 jatk.

Vertailu: Mukana reagoivat komponentit	Si/OH ₂ ^{xx} suhde	Vaahdon korkeus, cm, sekunteina ilmaistujen uudelleenkierrätysaikojen jälkeen 82 °C:ssa											
		30	60	90	120	150	180	210	240	270	300		
a) "PPG-1000"	1:1	0,6	1,3 ¹	1,9	2,5	2,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
b) U.S-patentti 3.444.242	1:1	2,5	3,2	7,0	8,2	8,9	9,2	10,2	10,2	10,2	10,8	10,8	10,8
c) U.S-patentti 3.082.172 sarake 2	1:1	2,5	3,8	4,4	5,1	5,1	6,3	6,3	7,0	7,0	7,6	7,6	7,6
d) palmitiinihappo	1:1	2,5	3,2	3,2	3,8	3,8	3,8	4,4	4,4	4,4	5,1	5,7	5,7
e) oktadesyyli- amiini	1:1	2,5	3,2	3,2	3,2	3,8	4,4	4,4	5,1	5,1	5,7	5,7	5,7

^{xx} 5 g "QUSO G30" (tavaramerkki)-piidioksidia + 5 g mukana reagoivaa komponenttia

Ensimmäisten 120 sekunnin aikana oli polyoksipropyleeniglykolin suorituskyky huonompi verrattuna keksinnön parempana pidettyyn suoritusmuotoon, ja tämän yhdisteen kokonaissuorituskyky osoitti, että se antaa jonkinlaista teknistä lupausta (mutta ei taloudellisia hyötyjä, varsinkin ottaen huomioon piidioksidi/OH - suhde 1:1). Yhdiste b) ei ilmeisesti reagoi-
nut piidioksidin kanssa edes 200 °C:ssa 4 tunnin kuluessa, koska luullaan, että mahdollisesti aiheutunut vaahdonpoisto johtui itse yhdisteestä, hydrofiilisestä piidioksidista ja kantoaineena käytetystä öljystä. Yhdisteet c), d) ja e) olivat paremmat kuin b), mutta eivät merkityksellisesti parempia, varsinkaan lyhytaikaisen suorituksen yhteydessä.

Patenttivaatimukset

1. Pääasiallisesti hydrofobinen, hienojakoinen huokoinen tai agglomeroitunut vaahdonpoistotuote, joka sisältää vähintään noin 40 mooli-% SiO_2 :a piidioksidina tai silikaattina ja joka tuote on valmistettu kuumentamalla lähtöaineita, t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen, hienojakoinen piidioksidi tai silikaatti on reaktiotuote komponenteista, jotka pääasiallisesti ovat:

a) hydrofiilinen, hienojakoinen, huokoinen tai agglomeroitunut piidioksidi tai silikaatti, joka sisältää vähintään noin 40 mooli-% SiO_2 :a piidioksidina tai silikaattina, jonka huokoisten tai agglomeroituneiden hiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko on suurempi kuin 0,1 mikrometriä mutta riittävän pieni siten, että ne ovat yleisesti ei-laskeutuvia, ja

b) hydrofobinen, alifaattinen, primäärinen tai sekundäärinen alkoholi, joka on olennaisesti hydrofiilisiä ryhmiä sisältämätön,

jotka reaktiokomponentit a) ja b) on kuumennettu yhdessä seoksena lämpötilaan yli 100 °C, kunnes reaktiokomponentit reagoivat keskenään mainitun reaktiotuotteen muodostamiseksi, jossa piidioksidin tai silikaatin suhde alkoholiin on 0,25:1...20:1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on reaktiotuote komponenteista, jotka pääasiallisesti ovat

a) hydrofiilinen, hienojakoinen agglomeroitunut piidioksidi tai silikaatti, jossa on enemmän kuin 0,1 silanoliryhmiä neliönanometriä kohden, ja keskimääräinen lopullinen hiukkaskoko on rajoissa noin 5...noin 50 nanometriä, joiden agglomeroituneiden hiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko sen jälkeen, kun ne on jauhettu kolloidimyllyssä, on rajoissa 20...80 mikrometriä, ja

b) primäärinen tai sekundäärinen korkeampi alifaattinen alkoholi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että mainittu hydrofiilinen hienojakoinen agglomeroitunut piidioksidi tai silikaatti sisältää enemmän kuin 95 paino-% saostettua, höyrytettyä aerogeeli- tai kserogeeli-piidioksidia, jossa on pääasiallisesti täysin hydroksiloitunut pinta ja pinta-ala, joka on rajoissa 20...800 neliometriä grammaa kohden.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että korkeamana alifaattisena alkoholina pääasiallisesti on yleisesti suoraketjuinen primäärinen alkoholi, jossa on enemmän kuin 8 mutta vähemmän kuin 30 hiiliatomia.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että reaktiokomponentin a) ja reaktiokomponentin b) painosuhte on suurempi kuin 0,5 mutta pienempi kuin 18.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on dispergoitu nestemäiseen hiilivety-kantaineeseen.

7. Hydrofobinen saostettu, lähtöaineita kuumentamalla valmistettu piidioksidia sisältävä vaahdonpoistoseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

a) reaktiotuotetta komponenteista, jotka pääasiallisesti ovat hydrofiilistä, agglomeroitunutta saostettua piidioksidia, jonka lopullinen hiukkaskoko on rajoissa 5...50 nanometriä, silanoliryhmien keskimääräinen lukumäärä on rajoissa noin 1...10 neliönanometriä kohden ja pinta-ala on vähintään noin 200 m²/g, ja

noin 6...noin 25 paino-osaa mainitun piidioksidin 100 paino-osaa kohden yleisesti hydrofobista suoraketjuista primääristä alkanolia, joka on olennaisesti hydrofiilisiä ryhmiä sisältämätöntä, ja jossa on vähintään 18 hiiliatomia, jossa piidioksidin tai silikaatin suhde alkoholiin on 0,25:1...20:1, ja

b) nestemäistä hiilivetyä tai hiilivetyjohdannaisista, jonka kiehumapiste on yli 100 °C, jolloin mainittu reaktiotuote

on muodostettu kuumentamalla seoksena noin 150...250 °C lämpötilassa ei-hapettavissa olosuhteissa yli 0,5 tuntia mainitussa nestemäisessä hiilivedyssä tai hiilivetyjohdannaisessa ja jauhamalla kolloidimyllyssä, kunnes mainitun reaktiotuotteen agglomeroituneiden hiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko on rajoissa noin 30...60 mikrometriä ja hiukkaset ovat yleisesti tasaisesti jakautuneet mainitussa nestemäisessä hiilivedyssä tai hiilivetyjohdannaisessa, ja täten saadaan mainittu vaahdonpoistoseos.

8. Menetelmä pääasiallisesti hydrofobisen vaahdonpoistoseoksen valmistamiseksi suhteellisen hydrofiilisestä piidioksidista tai silikaatista lähtöaineita kuumentamalla, t u n n e t t u siitä, että menetelmän vaiheet ovat:

- a) sekoitetaan hienojakoista, huokoista tai agglomeroitunutta piidioksidia tai silikaattia, joka sisältää vähintään 40 mooli-% SiO_2 , a piidioksidina tai silikaattina, olennaisesti hydrofobisen primäärisen tai sekundäärisen korkeamman alifaattisen alkoholin kanssa, joka alkoholi on olennaisesti hydrofiilisiä ryhmiä sisältämätön, piidioksidin tai silikaatin ja alifaattisen alkoholin painosuhteessa, joka on rajoissa noin 0,25:1...noin 20:1,
- b) kuumennetaan muodostunutta seosta vedettömässä nestemäisessä kantoaineessa ei-hapettavissa olosuhteissa lämpötilassa, joka on yli 100 °C, mutta nestemäisen kantoaineen kiehumapisteen alapuolella, riittävän kauan piidioksidin tai silikaatin saattamiseksi kemiallisesti reagoimaan alifaattisen alkoholin kanssa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sen lisävaiheena on:

- c) jauhetaan muodostunut huokoinen tai agglomeroitunut hienojakoinen reaktiotuote sen jakamiseksi paremmin nestemäiseen kantoaineeseen ja hienojakoisen reaktiotuotteen hiukkaskoon pienentämiseksi siten, että hiukkasten keski-koko on pienempi kuin 150 mikrometriä.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidina tai silikaattina on saostettu piidioksidi, ja korkeampana alifaattisena alkoholina on pääasiallisesti primäärinen tai sekundäärinen alifaattinen alkoholi, jossa on 8...28 hiiliatomia.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostettu piidioksidi ja mainittu alkoholi yhdistetään piidioksidin ja alkoholin painosuhteessa, joka on rajoissa noin 5:1...15:1.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennus suoritetaan noin 150...250 °C yli 0,5 tuntia, ja että mainitun nestemäisen kantoaineen vapaa pinta suojataan kaasulla, joka on yleensä kykenemätön hapettamaan hiilivetyjä ja alifaattisia yhdisteitä lämpötiloissa, jotka ovat rajoissa 150...250 °C.

13. Nestemäinen vaahdonpoistoseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 8 mukaisella tavalla valmistettua seosta.

14. Menetelmä ilman poistamiseksi sekoitetusta massasta, josta raina muodostetaan vedestä laskemalla, t u n n e t t u siitä, että sen vaiheena on patenttivaatimuksen 1 mukaisen pääasiallisesti hydrofobisen, hienojakoisen, huokoisen tai agglomeroituneen vaahdonpoistoseoksen lisääminen massa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massa sisältää hylkymassaa ja sitä sekoitetaan uudelleenkuidutusvaiheessa.

16. Menetelmä ilman poistamiseksi orgaanista materiaalia sisältävästä, vaahtoa sisältävästä nesteestä, joka on kotoisin paperinvalmistusprosessista, t u n n e t t u siitä, että sen vaiheena on patenttivaatimuksen 1 mukaisen, pääasiallisesti hydrofobisen, hienojakoisen, huokoisen tai agglomeroituneen vaahdonpoistoseoksen lisääminen nesteeseen.

Patentkrav

1. Väsentligen hydrofob finfördelad eller agglomererad skumeliminerande produkt, som innehåller minst ca 40 mol-% SiO₂ som kiseldioxid eller silikat och vilken produkt är framställd genom att upphetta utgångsmaterialen, k ä n n e t e c k n a d av att den hydrofoba finfördelade kiseldioxiden eller det hydrofoba finfördelade silikatet är en reaktionsprodukt av komponenter som huvudsakligen utgörs av

a) en hydrofil finfördelad porös eller agglomererad kiseldioxid eller ett dito silikat som innehåller minst ca 40 mol-% SiO₂ som kiseldioxid eller silikat, vars porösa eller agglomererade partiklar har en medelpartikelstorlek större än 0,1 mikrometer men tillräckligt liten för att vara allmänt icke nedsjunkande, och

b) en hydrofob alifatisk primär eller sekundär alkohol, som är väsentligen fri från hydrofila grupper,

vilka reaktionskomponenter a) och b) upphettats tillsammans i blandning till en temperatur över 100 °C, tills reaktionskomponenterna sinsemellan reagerar för att bilda nämnda reaktionsprodukt, där kiseldioxidens eller silikatets förhållande till alkoholen är 0,25:1...20:1.

2. Produkt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en reaktionsprodukt av komponenter som väsentligen utgörs av

a) en hydrofil finfördelad agglomererad kiseldioxid eller ett dito silikat med mera än 0,1 silanolgrupper per kvadratanometer och en slutlig medelpartikelstorlek inom gränserna ca 5...ca 50 nanometer, vars agglomererade partiklar har en medelpartikelstorlek efter malning i en kolloidkvarn inom området 20...80 mikrometer, och

b) en primär eller sekundär högre alifatisk alkohol.

3. Produkt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att den hydrofila finfördelade agglomererade kiseldioxiden eller det dito silikatet innehåller mera än 95 vikt-%

utfälld, förångad, aerogel- eller xerogelkiseldioxid med en väsentligen fullt hydroxilerad yta och en ytareal mellan 20 och 800 kvadratmeter per gram.

4. Produkt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att den nämnda högre alifatiska alkoholen består väsentligen av en primär alkohol med allmänt rak kedja med flere än 8 men mindre än 30 kolatomer.

5. Produkt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att viktförhållandet mellan reaktionskomponenten a) och reaktionskomponenten b) är större än 0,5 men mindre än 18.

6. Produkt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att den är dispergerad i en vätskeformig kolvätebärare.

7. Hydrofob utfälld kiseldioxidhaltig skumeliminering blandning, som framställts genom att upphetta utgångsmaterialen, k ä n n e t e c k n a d av, att den innehåller

a) reaktionsprodukten av komponenter som väsentligen består av hydrofil agglomererad utfälld kiseldioxid med en slutlig partikelstorlek inom gränserna 5...50 nanometer, ett medelantal silanolgrupper inom gränserna 1...ca 10 per kvadratnanometer, och en ytareal om minst ca 200 m²/g, och från ca 6...ca 25 viktdelar per 100 viktdelar av nämnda kiseldioxid av en allmänt hydrofob primär alkanol med rak kedja, som är väsentligen fri från hydrofoba grupper och som har minst 18 kolatomer,

där kiseldioxidens eller silikatets förhållande till alkoholen är 0,25:1...20:1, och

b) ett vätskeformigt kolväte eller kolvätederivat med en kokpunkt över 100 °C, varvid nämnda reaktionsprodukt har bildats genom att upphetta som blandning vid en temperatur om ca 150...250 °C under icke-oxiderande förhållanden under mera än 0,5 timmar i nämnda vätskeformiga kolväte eller kolvätederivat och genom förmalning i en kolloidkvarn tills de agglomererade partiklarna av nämnda reaktionsprodukt har en medelpartikelstorlek inom gränserna ca 30...60 mikrometer och

är allmänt jämnt fördelade i det vätskeformiga kolvätet eller kolvätederivatet, varigenom man erhållit nämnda skumeliminerande blandning.

8. Förfarande för framställning av en väsentligen hydrofob skumeliminerande blandning ur relativt hydrofil kiseldioxid eller relativt hydrofilt silikat genom att upphetta utgångsmaterialen, k ä n n e t e c k n a t av, att det omfattar stegen att man:

- a) blandar en finfördelad porös agglomererad kiseldioxid eller ett dito silikat som innehåller minst 40 mol-% SiO_2 som kiseldioxid eller silikat med en väsentligen hydrofob primär eller sekundär högre alifatisk alkohol, som är väsentligen fri från hydrofila grupper, i ett viktförhållande mellan kiseldioxid eller silikat och alifatisk alkohol som ligger inom gränserna från ca 0,25:1 till ca 20:1,
- b) upphettar den resulterande blandningen i en vattenfri vätskeformig bärare under icke-oxiderande förhållanden vid en temperatur över 100 °C men under kokpunkten för den vätskeformiga bäraren under en tillräckligt lång tidsperiod för att bringa kiseldioxiden eller silikatet att kemiskt reagera med den alifatiska alkoholen.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav att det dessutom omfattar ett följande steg, där man:

- c) mal den resulterande porösa eller agglomererade finfördelade reaktionsprodukten för att bättre fördela den i den vätskeformiga bäraren och för att minska partikelstorleken hos den finfördelade reaktionsprodukten, så att partiklarnas medelstorlek är mindre än 150 mikrometer.

10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav att kiseldioxiden eller silikatet består av utfälld kiseldioxid och den högre alifatiska alkoholen består väsentligen av en primär eller sekundär alifatisk alkohol med 8...28 kolatomer.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k - n a t därav att det utfällda silikatet och nämnda alkohol kombineras i ett viktförhållande mellan kiseldioxiden och alkoholen inom gränserna ca 5:1...ca 15:1.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k - n a t därav att nämnda upphettning utförs vid ca 150...250 °C under mera än 0,5 timmar, och den fria ytan av den vätskeformiga bäraren skyddas med en gas som allmänt inte förmår oxidera kolväten och alifatiska föreningar vid temperaturer inom gränserna 150...250 °C.

13. Vätskeformad blandning för att eliminera skumbildning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller blandningen som framstälts enligt patentkravet 8.

14. Förfarande för att avlägsna luft från en omrörd ur vatten lagd banformande massa, k ä n n e t e c k n a t av steget att man tillsätter den väsentligen hydrofoba finfördelade porösa eller agglomererade kiseldioxiden eller det dito silikatet enligt patentkravet 1 till massan.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k - n a t därav att nämnda massa innehåller avfallsmassa och blandas i ett återfibreringssteg.

16. Förfarande för att eliminera luft ur en från en pappersframställningsprocess härstammande vätska som innehåller organiskt material och skum, k ä n n e t e c k n a t av steget att man tillsätter den väsentligen hydrofoba porösa eller agglomererade kiseldioxiden eller det dito silikatet enligt patentkravet 1 till vätskan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 304 266 (252-358).
Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Tsellyuloza Bumaga Karton Ref. Inform. nro 22: 10-11 (1978) (Chernousov, Yu. I. et al: Foam reduction in bleach plant effluents.).