



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145423 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 4861/73

(51) Int.Cl.³ C 09 C 1/30

(22) Indleveringsdag 4. sep. 1973

C 01 B 33/193

(24) Løbedag 4. sep. 1973

(41) Alm. tilgængelig 6. mar. 1974

(44) Fremlagt 15. nov. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 5. sep. 1972, 285966, US

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

(72) Opfinder Satish Kumar Wason, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
amorft udfældede kiselsyrepigmenter.

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt fremgangsmåde til fremstilling af amorft udfældede kiselsyrepigmenter med forbedrede fysiske og kemiske egenskaber, såsom lav vådkagefugtighed, lav olieabsorption og høj slibeevne. De fremstillede pigmenter egner sig specielt som slibe- og geleringsmidler i tandplejemidler.

Det er kendt at fremstille findelte, amorft udfældede kiselsyrepigmenter ved syring af en vandig silikatopløsning med en syre. Sådanne produkter er i handelen, bl.a. under varemærkerne "Zeo", "Zeolex" og "Arogen" fra J.M. Huber Corporation. Særlige eksempler på disse produkter samt fremgangsmåde til deres fremstilling er omtalt i beskrivelserne til US patenterne nr. 2.739.073, nr. 2.843.346 og 3.582.279.

UK 145423 B

I almindelighed udmærker de kendte pigmenter sig ved at have følgende egenskaber: høj struktur, højt vandindhold som vådkage, høj olieabsorption, lav afslidning, stort overfladeareal og lav pakningsdensitet. På grund af sådanne egenskaber som høj olieabsorption, stort overfladeareal, etc. er pigmenterne i stor udstrækning og med held blevet anvendt som forstærkningspigmenter i kautsjuk, i malinger, ved papirfremstilling som fugtighedskonditioneringsmidler og lignende. Imidlertid er det høje vådkagefugtighedsindhold ufordelagtigt derved, at tørring og filtrering besværliggøres, og den samlede pris for det færdige produkt derved forøges. Ved den sædvanlige fremstilling af kiselsyrepigmenter som defineret ovenfor er produktets vådkagefugtighedsindhold (efter filtrering af den udfældede reaktionsmasse) f.eks. ca. 82%. Dette betyder, at der kun kan udvindes 18 dele tør pigment af 100 dele våd kage.

Den ringe slibevirkning af kendte kiselsyrer og silikatpigmenter gør desuden disse uegnede til mange anvendelser. F.eks. er det velkendt, at konventionelle, syntetiske, udfældede silikater er uegnede som polerings- og slibemidler i tandplejemidler. Se DE patentskrift nr. 974.958, fransk patentskrift nr. 1.130.627, britisk patentskrift nr. 995.351, schweizisk patentskrift nr. 280.671 og US patentskrift nr. 3.250.680. I US patentskrift nr. 3.538.230 er det omtalt, at kendte amorfe kiselsyreforbindelser såsom udfældede kiselsyrer, pyrogene kiselsyrer og aerogeler, er utilstrækkelige som tandplejemidler på grund af deres ringe partikelstørrelse i begyndelsen og på grund af, at de let nedbrydes til små partikelstørrelser, hvilket resulterer i ringe rensevne.

Fremdeles kan man ikke anvende konventionelle kiselsyreforbindelser til en klar geltandpasta på grund af deres høje brydningsforhold (1,55) og på grund af deres mangel på slibe- og poleringsevne, når de sættes til tandpastablandingen. En klar geltandpasta indeholder en stor mængde slibe- og poleringsmiddel. Slibe- og poleringsmidlets hovedfunktion er at fjerne pletter, føderester og bakteriebelægninger fra menneskers tandoverflader. Ideelt bør poleringsmidlet frembringe en maksimal rensevirkning ved et acceptabelt slidniveau og bør i stor mængde på 15-50%

være forligelig med andre tandpastabestanddele. Derfor er de ovenfor angivne kiselsyreforbindelser uegnede til klare geltandpastaer (såsom det produkt der sælges under handelsnavnet "Close-Up" af Lever Brothers), fordi de ikke kan indgå i stor mængde som 15% og derover i en typisk tandpasta. På grund af deres høje olieabsorption og høje brydningsforhold (1,55) tykner de kendte udfældede pigmenter og så tandplejemidlet og gør grundpastaen uønsket uklar, hvilket giver et uacceptabelt produkt.

Det skal her nævnes, at der er blevet udviklet en fremgangsmåde til fremstilling af kiselsyrepigmenter, der har forbedrede fysiske og kemiske egenskaber herunder lav struktur, lavt vådkagefugtighedsindhold, stor slibeevne, lav olieabsorption og høj pakningsvægt. Pigmenterne fremstilles ved syrning af en opløsning af et alkali-metalsilikat med en syre, netop til en udskillelse påbegyndes. På dette punkt ælder man reaktionsmassen i en vis tid, og derefter fortsættes syretilsætningen, indtil man får det udfældede produkt.

Den foreliggende opfindelse er som nævnte rettet mod fremstillingen af amorft udfældede kiselsyrepigmenter. Disse kan med fordel anvendes som strukturerings-, polerings-, rense-, slibe- og/eller gleringsmiddel, bl.a. til anvendelse i kosmetiske produkter, maling, tryksværler og lignende. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af de nævnte pigmenter er kendetegnet ved det i kravets kendetegnende del anførte.

Syrningen af silikatopløsningen sker med en vandig opløsning af en syre, om ønsket dannet ved at boble gasformigt HCl , SO_3 , CO_2 og lignende gennem reaktionsopløsningen til dannelse af en vandig sur opløsning in situ.

Den hidtil ukendte fremgangsmåde til fremstilling af det omhandlede pigment kræver således ikke noget reaktionsældningstrin. Selv om de ifølge opfindelsen fremstillede produkter er særligt egnede som slibe- og poleringsmidler i tandplejemidler, kan de også med fordel anvendes på anden måde, såsom ved fremstillingen af molekyler-sigter, som udglatnings- og strukturgivende midler, som fyldstoffer og bærere og som viskositetsregulerende midler.

Fra beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 4632/73 kendes amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter indeholdende jordalkalimetal og eventuelt aluminium. I forbindelse med fremstillingen heraf anvendes ingen forpolymerisation af alkalimetalsilikatopløsningen.

Fra beskrivelsen til canadisk patent nr. 751308 og til US patent nr. 3.325.249 er det kendt at sætte en elektrolyt til alkalimetal=silikatopløsningen ved fremstilling af kiselsyrepigmenter, men elektrolytten tilsættes ikke før syrning. Silikatopløsningen forpolymeriseres derfor ikke. I det canadiske patentskrift nævnes ikke tilsætning af salt til en silikatopløsning før syrning heraf, men derimod salttilsætning under syrningen af silikatopløsningen. I US patentskrift nr. 3.325.249 nævnes heller ikke nogen forpolymerisation af silikatopløsningen før syrning. Elektrolytten sættes til opløsningen i syrningsperiodens sidste del.

Fra de fremdragne skrifter kendes således ikke tilsætningen af nogen elektrolyt til alkalimetalsilikatet før syrningstrinet, og det enestående og overraskende træk ved den foreliggende opfindelse, nemlig at det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen resulterende produkt har et vådkagefugtighedsindhold fra 64 til 70% og en hælddensitet på $0,15-0,21 \text{ kg/dm}^3$, hører specielt sammen med denne forpolymerisation af natriumsilikatopløsningen.

Ved fremgangsmåde ifølge opfindelsen kan der med lave fremstillingsomkostninger fremstilles et i sammenligning med kendte udfældede pigmenter særdeles fordelagtigt pigment med en gunstig balance af fysiske og kemiske egenskaber. Der kan således opnås amorft udfældede pigmenter med lav struktur, høj slibeevne, lav olieabsorption og høj pakningstæthed.

Af det ovenanførte vil man se, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver nye produkter med en særlig kombination af fysiske og kemiske egenskaber. Disse omfatter f.eks. lav adsorption, d.v.s. mindre end $125 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, vådkagefugtighedsindhold mindre end 70%, overfladearealer mindre end $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Man får pakningsvægte større end $0,12 \text{ kg/dm}^3$ og rilleslid større end 5 (mg trådtab). Man har

også opnået forbedrede og meget vigtige fordele ved oparbejdning. Disse omfatter lavere arbejdsomkostninger og bedre pakningsegenskaber. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås andre forbedringer, såsom en kontrolleret partikelstørrelse, bedre dispersion og forbedrede befugtnings- og viskositetsegenskaber. Som angivet ovenfor, kan sådanne egenskaber fås og kontrolleres ved, at man ændrer eller forud vælger udfældnings-pH-værdien og andre arbejdsparametre, såsom den rækkefølge, i hvilken tilsætningen af silikatopløsningen sker.

En særlig fordelagtig fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at en vandig opløsning af et alkalimetalsilikat valgt fra den gruppe, som består af natriumsilikat, kaliumsilikat og lithiumsilikat, bringes i kontakt med et salt af et alkali- eller jordalkalimetal til forpolymerisation af silikatopløsningen, hvorefter en del af den forpolymeriserede silikatopløsning sættes til en reaktionsbeholder med omrøring, syrning af silikatopløsningen i reaktionsbeholderen med en syre under samtidig tilsætning af en del af resten af silikatopløsningen, fortsat tilsætningen af syren og silikatopløsningen til reaktionsbeholderen på en sådan måde, at der i reaktionsmassen opretholdes en konstant pH-værdi, og indtil udfældningen er fuldstændig og separering, tørring og sønderdeling af det udfældede pigment. Det foretrækkes ifølge opfindelsen, at syren er valgt fra den gruppe, som består af svovlsyre, salpetersyre og saltsyre.

Som kort forklaret ovenfor, er opfindelsen baseret på den opdagelse, at når saltinducerede, polymeriserede silicatopløsninger syrnes, får man en stor mængde udfældede pigmenter med lav struktur, lavt vådkagesfugtighedsindhold og stor slibeevne. I denne henseende og som ligeledes kort omtalt ovenfor, fremstiller man sædvanligt udfældede kiselsyreforbindelser ved reaktionen af en vandig silicatopløsning med en syre. Naturen af den endeligt fremstillede kiselsyre afhænger delvis af den anvendte silicatopløsnings natur. F.eks. er det almindelig godkendt, at kommercielt tilgængelige natriumsilicatopløsninger er mere eller mindre polymeriserede i afhængighed af deres forhold mellem kiselsyre og natriumoxid ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). F.eks. er natriummetasilicat (samme molare mængder) kendt som værende af fortrinsvis monomer karakter, medens vandglas (mølært forhold 3,3) er både af monomer og polymer karakter. I denne

henseende er det også almindelig kendt, at naturen af silicatopløsninger kan påvirkes ved tilstedeværelse af elektrolyter, såsom natriumsulfat. Andre salte, såsom alkali- og alkaliske jordartsalte, kan også påvirke polymeriseringen af natriumsilicatopløsninger. Brady, Brown og Huff (J. Colloid Sci. 8, 256 (1953)) fandt, at tilsætningen af neutrale salte, såsom natrium-, kalium- eller lithiumchlorid eller -sulfat, inducerer polymeriseringen af kaliumsilicatopløsningen. Undersøgelser har vist, at polymerisationsgraden er proportional med fjerde potens af koncentrationen af tilsat salt og omvendt proportional med kvadratroden af silicatkoncentrationen (Iler "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", side 28).

På trods af den ovennævnte og ret udstrakte forskningsaktivitet på dette område, var det ikke kendt forud for den omhandlede opfindelse, at saltinducerede polymeriserede silicatopløsninger kunne syrenes, så man fik et udfældet pigment, der har de særlige egenskaber, der er omtalt her, såsom høj slibeevne, lav olieabsorption, lav vådkagesfugtighed og stor pakningstæthed.

Idet man nu skal beskrive de særlige enkeltheder ved opfindelsens anvendelse, tilsættes først salt eller elektrolyt, såsom et alkali- eller alkalisk jordartsalt til en opløsning af alkalisilicatet, såsom natriumsilicat, idet sidstnævnte så bliver forudpolymeriseret ved saltets tilsætning. I en foretrukket udførelsesform er polymeriseringen således, at $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forholdet er mindst 2,0 og fortrinsvis fra 2,3 til 2,7. Saltsilicatopløsningen opvarmes så til en temperatur i området fra 38 til 93°C, fortrinsvis i området fra 65 til 80°C. I almindelighed, og hvis andet ikke udtrykkeligt er angivet, er reaktionstemperaturerne og mængderne, såvel som koncentrationen af reaktionsdeltagerne, såsom kiselsyreopløsningen og syren, de samme som ved de ovenfor omtalte, kendte fremgangsmåder til fremstilling af udfældede kiselsyrepigmenter. Imidlertid har man ved anvendelse af opfindelsen fundet, at særlig fordelagtige resultater kan fås, hvis koncentrationen af silicatopløsningen er af størrelsen fra ca. 0,1 til 0,25 kg/liter. Syreningsmidlet eller syren, såsom svovlsyre, sættes derpå til reaktionsbeholderen, indtil udfældningen af silicatet er færdig. I almindelighed bør reaktionen udføres ved en pH-værdi i området fra

ca. 6,5 til 11,0, idet det naturligvis vil forstås, at når syren sættes til silicatopløsningen, vil pH-værdien synke, når den tilsættes. Ved slutningen af udfældningen tilsætter man fortrinsvis et overskud af syren for at bringe pigmentets pH-værdi inden for området fra ca. 5,5 til 6,5, og reaktionsmassen filtreres, vaskes og tørres.

Det har vist sig, at man kan få et mere homogent produkt og/eller et produkt, der har forudbestemte egenskaber, når fra ca. halvdelen til to trediedele af hele silicatet til at begynde med er sat til reaktionsbeholderen, og resten af silicatet er tilsat samtidig med syren på en sådan måde, at reaktionen udføres ved forudbestemt eller i det væsentlige konstant pH-værdi, fortrinsvis i området fra ca. 6,5 til 11,0. Efter at pigmentet er udfældet, kan den fremkomne slams pH-værdi reduceres fra ca. 5,5 til 6,5 ved tilsætning af overskud af syren.

Det skal bemærkes, at udtrykket "struktur" skal omfatte og er defineret som kiselsyrematerialets evne til at holde på vandet i den våde kage. Når kiselsyreforbindelserne, såsom de tidligere omtalte konventionelle, udfældede kiselsyreforbindelser, indeholder en stor mængde vand, d.v.s. i området fra 75 til 85%, er de kendt og omtalt som silikatprodukter med høj struktur. Materialer, der indeholder mindre end 75% og fortrinsvis har et vandindhold i den våde kage fra ca. 50 til 70% vand, betegnes som lavstrukturkiselsyreforbindelser.

Som det vil ses af det ovenanførte, omfatter udgangsmaterialerne eller reaktionsdeltagerne et alkali- eller alkalisk jordartmetalsalt (elektrolyten), et alkalisilikat og en syre. Ifølge opfindelsen er silikatet fortrinsvis behandlet eller præpolymeriseret (som her forklaret) ved tilsætning af et natrium-, kalium- eller lithiumsalt. Saltet bør fortrinsvis svare til den anvendte syre, d.v.s., hvis der anvendes svovlsyre til syrningen, bør elektrolyten være natrium-, kalium- eller lithiumsulfat. Det foretrukne salt og syren er henholdsvis natriumsulfat og svovlsyre. Imidlertid kan man anvende andre salte, herunder de alkaliske jordart-

salte, såsom calcium- eller magniumsulfat eller -nitrat til præpolymerisering af silicatopløsningen. Som anvendt her omfatter begrebet alkalisilicater alle de almindelige former for alkalisilicater, som f.eks. metasilicater, disilicater og lignende. Vandopløselige kaliumsilicater og natriumsilicater er særlig fordelagtige. På grund af deres relativt lave pris foretrækker man natriumsilicaterne. Selvom de kommercielt tilgængelige silicatopløsninger kan være mere eller mindre polymeriserede i afhængighed af deres kiselsyre/natriumoxid-($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)-forhold, er tilsætningen af elektrolyten til silicatopløsningen kritisk. Selvom man ikke helt forstår dette, mener man, at tilstedeværelsen af saltet i silicatopløsningen påvirker størrelsen af kiselsyremicellerne, således at et større antal små miceller først dannes og så slutter sig sammen og danner partikler og aggregater. I denne henseende kan saltet tjene som et kernetannelsesmiddel, og begrebet "polymeriseret", som det anvendes her, skal omfatte en sådan teori.

Idet syren fortrinsvis er en stærk mineralsk syre, såsom svovlsyre, salpetersyre og saltsyre, bør det forstås, at andre syrer, henunder organiske syrer, som f.eks. eddikesyre, myresyre eller carbonsyre, kan anvendes. Syren tilsættes fortrinsvis som en fortyndet opløsning af dette. Man har opnået foretrukne resultater med en syrningsopløsning af en styrke på 10-25 vægt% syre, beregnet af hele opløsningens vægtmængde. Imidlertid kan denne variere i afhængighed af den anvendte syre etc., som fagmanden ved.

Som det let vil kunne indses af fagmanden, behøves der intet særligt udstyr ved den her beskrevne fremgangsmåde. Reaktionsbeholderen bør imidlertid udstyres med opvarmningsmidler, såsom en dampkappe, så man kan opretholde den ønskede reaktionstemperatur, og bør have passende omrøringsmidler, som kan frembringe en stærk tilbagegående strøm på væskemassen og således undgå zoner af høj koncentration af de tilførte reaktionsdeltagere. Det er ønskværdigt at bringe reaktionsdeltagerne sammen, så man får en øjeblikkelig reaktion af hele materialet, der tilføres i den størst mulige udstrækning, da dette fremskynder ensartetheden hos de fremkomne produkter. Lagringsbeholdere (til reaktionsdeltagerne), forbundet til reaktionsbeholderen ved ledninger udstyret med strømnings-

kontrollerende apparater, kan også være til stede. Reaktionsbeholderen kan udstyres med en afgangsåbning, der fører til et filter, som kan være af sædvanlig indretning. Som ovenfor angivet, vaskes og tørres den filtrerede masse. Sådanne trin kan også gennemføres med sædvanligt udstyr, idet dette naturligvis ikke udgør en del af den omhandlede opfindelse.

Hvis de ifølge opfindelsen fremstillede pigmenter anvendes i tandpastakompositioner, kan tandplejemidlet indeholde befugtningsmidler og bindemidler, som giver tandplejemidlet en glat struktur og en god flydeevne.

Man kan anvende glycerin, sorbitol, majssirup, glucose og lignende som bærere. Eksempler på bindemidler er gummitragant, natrium-carboxymethylcellulose og lignende. De ovenangivne materialer, såvel som specifikke recepter og bestanddele i tandpastakompositioner er velkendte af fagmanden og er omtalt i talrige publikationer og f.eks. i beskrivelserne til U.S. patenterne nr. 2.994.642 og 3.538.230.

Opfindelsen skal yderligere belyses ved følgende eksempler, som angiver særlig fordelagtige fremgangsmåder og kompositionsudførelsesformer. Idet eksemplerne tjener til at belyse opfindelsen, skal de ikke begrænse denne.

Eksempel 1

Ved dette forsøg tilsatte man 5% natriumsulfat til en natriumsilicatopløsning (der indeholdt 0,124 kg silicat/liter med et molært $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forhold på 2,5). 45 liter af silicatopløsningen indeholdende de 5% natriumsulfat tilsattes en reaktionsbeholder med omrører. Silicatopløsningen, der indeholdt saltet, opvarmedes til 78°C . Man tilsatte så svovlsyre med en koncentration på 11,4% til reaktionsbeholderen med en hastighed på 0,54 liter pr. minut, indtil der var nået en pH-værdi på 5,8. Kiselsyreslammen stabiliseredes i 20 minutter ved 93°C , og den endelige pH-værdi justeredes til mellem 5,8-6,0. Man filtrerede, vaskede og tørrede den

fremkomne kiselsyreslam og formalede den på sædvanlig måde. Man fandt, at tilstedeværelsen af saltet i den oprindelige kiselsyreopløsning påvirkede størrelsen af kiselsyremicellerne, således at et stort antal små miceller først dannedes, som så knyttede sig sammen, så man fik partikler og aggregater. Partiklerne, der fremkom ved reaktionen af det saltindeholdende silicat og syren, giver en lavstrukturkiselsyre af lavere vådkagesfugtighed end den sædvanlige udfældede kiselsyre, der er fremstillet af en saltfri silicatopløsning. Yderligere forsøg viste, at man kunne fremstille en række lavstrukturkiselsyreforbindelser ved, at man opretholdt udfældnings-pH-værdien i det væsentlige konstant og i området 7-10.

Eksempel 2

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 1, idet man dog tilsatte 10% natriumsulfat til silicatet forud for fremstillingen af lavstrukturkiselsyrechargen.

Eksempel 3

I dette eksempel tilsatte man 320 liter af en natriumsilicatopløsning med en koncentration på 0,124 kg/liter, der indeholdt 10% natriumsulfat til reaktionsbeholderen under omrøring, og opløsningen opvarmedes til 78°C. Man tilsatte svovlsyre af en koncentration på 11,4% til reaktionsbeholderen med en hastighed på 3,8 liter pr. minut, indtil man fik en pH-værdi på 5,8-6,0. Reaktionsslammen, der indeholdt kiselsyreparkikler, stabiliseredes ved opvarmning til 93°C i 20 minutter. Den endelige pH-værdi indstilledes igen mellem 5,8 og 6,0. Chargen oparbejdedes så på sædvanlig måde.

Eksempel 4

Ved dette forsøg tilsatte man 160 liter af en silicatopløsning, der indeholdt 0,124 kg/liter, og som indeholdt 10% natriumsulfat til reaktionsbeholderen under omrøring, og opløsningen opvar-

medes til 78°C. Man tilsatte svovlsyre af en koncentration på 10,6% til reaktionsbeholderen med bestemt hastighed, indtil man fik en pH-værdi på 10,1 ($\pm 0,1$). På dette stadium tilsatte man både syren og en silicatopløsning (med en koncentration på 0,124 kg/liter, og som indeholdt 10% natriumsulfat) til reaktionsbeholderen med en hastighed på henholdsvis 3,8 og 6,3 liter pr. minut. Silicat-tilsætningen fortsattes i kun 25 minutter, og derpå blev den stoppet. Syretilsætningen fortsattes, indtil man fik en endelig pH-værdi på 5,5. Derpå oparbejdedes chargen på samme måde som i eksempel 1.

Eksempel 5

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 3, idet man dog ikke tilsatte natriumsulfat til silicaket før fremstillingen af kisel-syrepigmentet. Denne charge fremstilledes som en kontrolcharge til sammenligning af egenskaberne hos sædvanlig kisel-syre forbindelserne med lav struktur fremstillet ifølge de ved den omhandlede opfindelse gjorte erfaringer.

Egenskaberne hos kisel-syre forbindelserne med lav struktur ifølge eksemplerne 1-4 er resumeret i følgende tabel.

Tabel I

Eksempel	Natrium-sulfat i silicat	% vådka- gesfug- tighed	oral- anal (m ² /g)	Olie- absorp- tion cm ³ /100g	Rumvægt kg/dm ³ indhældt	pakket	Rille- slid mg tråd- tab
1	5	70	62	136	0,16	0,32	11,6
2	10	66	72	118	0,21	0,40	21,6
3	10	70	45	140	0,15	0,28	13,4
4	10	64	52	91	0,21	0,40	26,0
5	kontrol-0	82	150	211	0,10	0,17	2,5

Af det ovenanførte ses det tydeligt, at den nye fremgangsmåde giver kisel-syre forbindelser med lav struktur, lavt vådkagesfugtighedsindhold, lavere olieabsorption, lavere overfladeareal, højere pakningsvægt og højere rilleslid end den sædvanlige udfældede kisel-syre (bemærk eksempel 5).

Som forklaret ovenfor, kan man ikke anvende sædvanligt udfældede kiselsyreforbindelser på grund af tykningsvirkningen og også på grund af, at de er kosmetisk uacceptable og giver ringe renseegenskaber. På den anden side kan man anvende lavstrukturkiselsyreforbindelserne ifølge eksempel 1-4 i store mængder, uden at man påvirker tandplejekompositionens viskositet.

MSA-partikelstørrelsesfordelingen (MSA referer til en partikelstørrelsesfordelingstest ifølge Mine Safety Appliance Company, der driver et prøvelaboratorium for United States Bureau of Mines) hos de særlige lavstrukturkiselsyreforbindelser ifølge opfindelsen er angivet i tabel II. Middelpartikelstørrelsen og partikelstørrelsesfordelingen hos lavstrukturkiselsyreforbindelserne kan kontrolleres ved kontrol af fremgangsmådeparametrene.

Tabel II

MSA-partikelstørrelsesfordelingen hos kiselsyreforbindelserne ifølge eksempel 1-5.

MSA vægt% mindre end størrelsen, partikelstørrelse, mikroner

<u>Eksempel</u>	<u>30</u>	<u>20</u>	<u>15</u>	<u>10</u>	<u>5</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	<u>0,5</u>	<u>0,3</u>	<u>Middelstørrelse</u>
1	93	80	72	51	33	22	8	1	0	9,5
2	96	89	79	61	38	24	7	2	0	7,4
3	99	98	93	82	51	39	12	2	0	4,6
4	98	94	87	71	43	33	11	4	0	6,0
5	96	93	82	60	32	21	6	0	0	8,0

Eksempel 6

I en forsøgsserie gentog man de almindelige fremgangsmåder ifølge eksempel 1-5, idet dog udfældnings-pH-værdien varieredes ved, at man kontrollerede hastigheden af syretilsætningen. Resultaterne af disse forsøg viste klart, at pigmenternes egenskaber, (d.v. s. partikelstørrelse etc.) kunne kontrolleres inden for forudbestemte grænser ved kontrol af fremgangsmådeparametrene.

Eksempel 7

Man gentog den almindelige fremgangsmåde ifølge eksempel 1-6, idet dog salpetersyre, saltsyre, eddikesyre og myresyre erstattede svovlsyren. Resultaterne blev i det væsentlige de samme som i eksempel 1-6. De tilsvarende salte (til polymerisering af silica=tet) blev også anvendt, som f.eks. natriumnitrat.

Eksempel 8

I en forsøgsserie gentog man de almindelige fremgangsmåder ifølge eksempel 1-7, idet dog vandige natriumsilicater med molforhold ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) i området fra 1 til 3 anvendtes i stedet for 2,5-silicater ifølge eksempel 1-7. Resultaterne var i det væsentlige de samme som i eksempel 1-7, idet man dog fandt, at anvendelsen af alkalisilicater med et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforhold i området fra ca. 2,0 til 2,7 gav reducerede og optimale vådkagesfugtighedsindhold.

Eksempel 9

Man gentog de almindelige fremgangsmåder ifølge eksempel 1-8, idet man dog anvendte kaliumsulfat og lithiumsulfat i stedet for natriumsulfat. Man anvendte også det tilsvarende silicat, d.v.s. kalium- og lithiumsilicatet. Resultaterne fra dette eksempel var i det væsentlige de samme som i eksempel 1-8.

Eksempel 10

Man gentog fremgangsmåderne ifølge eksempel 1-9, idet man dog varierede den anvendte sulfatmængde fra 5 til 20% (ved tilvækster på 3%). Resultaterne var i det væsentlige de samme som i eksempel 1-9.

Eksempel 11

Ved en serie af forsøg gentog man de almindelige fremgangsmåder

ifølge eksempel 1-16, idet dog reaktionstemperaturen varieredes i området fra 52 til 93°C. Resultaterne var i det væsentlige de samme som i de ovenfor angivne eksempler. Andre procesvariable, herunder hastigheden for syretilsætningen etc., varieredes også inden for de grænser, der er angivet i nærværende beskrivelse, og dem, der er omtalt i de konventionelt kendte processer. Man fandt, at sådanne procesvariable var vigtige for at opnå optimale reaktionsforhold etc. og for at anvende forudbestemte reaktionsbetingelser (pH etc.), så man fik et produkt af forudbestemte egenskaber, f.eks. et særligt fugtighedsindhold etc.

Eksempel 12

Man gentog den almindelige fremgangsmåde ifølge de ovenangivne eksempler, idet man dog anvendte alkaliske jordartmetalsalte, herunder calcium- og magnesiumsulfat, i stedet for natrium-, kalium- og lithiumsaltene, der anvendtes til præpolymerisering af silicatopløsningen. Man anvendte også andre salte, såsom magnesiumnitrat (her under anvendelse af salpetersyre som syrningsmiddel). Resultaterne var i det væsentlige de samme. I endnu yderligere forsøg anvendte man calcium- og magnesiumsulfater som adduktmaterialer til kontrol af brydningsforholdet. Disse forsøg var heldige, men viste, at man kunne opnå optimale resultater ved anvendelse af aluminium som addukt.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåde til fremstilling af amorft udfældede kiselsyre-pigmenter, k e n d e t e g n e t ved, at man bringer en vandig opløsning af et alkalimetalsilikat i kontakt med et alkali- eller jodalkalimetal eller et salt deraf til forpolymerisation af silikatopløsningen, hvorefter en del af den forpolymeriserede silikatopløsning sættes til en reaktionsbeholder under omrøring, idet man syrner silikatopløsningen i reaktionsbeholderen med en om ønsket in situ dannet vandig opløsning af en syre samtidig med, at der tilsættes en del af den resterende silikatopløsning, idet tilsætningen af syren og silikatopløsningen til reaktionsbeholderen

fortsættes på en sådan måde, at der opretholdes en konstant pH-værdi i reaktionsmassen, indtil pigmentudfældningen er fuldstændig, hvorefter det udfældede pigment skilles fra, tørres og sønderdeles.

Fremdragne publikationer:

DK ans. nr. 4632/73 (Dansk patent nr. 144732)
US patent nr. 3325249
Canadisk patentskrift nr. 751308.