

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 911380 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 911380

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B 33/141
C09C 1/30
D21H 17/68

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 21.09.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 21.03.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 21.03.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 21.09.1989 PCT/US1989/004130
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

22.09.1988 US 248852 14.08.1989 US 396402

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • PPG Industries Inc., One PPG Place, Pittsburgh, Pa. 15272, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Crawford, Roger A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Krivak, Thomas G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Malloy, Patrick G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 • Yang, Da-Hung, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Vesipitoinen piiliete, jolla on korkea kiintoainepitoisuus

Vattenhaltigt kiselslam med hög torrsbstans

26

1

Vesipitoinen piidioksidiliete, jolla on korkea kiintoainepitoisuus

Keksinnön kuvaus

5 Tämä keksintö koskee runsaasti kiintoainetta sisältäviä amorfisen, saostetun, hydratoituneen piidioksidin vesilietteitä sekä menetelmiä niiden valmistamiseksi.

Amorfisia, saostettuja, hydratoituneita piidioksijauheja käytetään erilaisissa kaupallisissa tarkoituksissa, kuten esimerkiksi paperin päällysteinä, sakeutusaineina ja himmennysaineina sekä lujitusaineina tai täyteaineina paperissa, luonnon- ja synteettisessä kumissa, elastomeereissa, maaleissa, liimoissa jne. Mainitunlaisia piidioksideja toimitetaan tyypillisesti kuivatussa jauhemuodossa, esimerkiksi paperipusseissa tai irtokuljetuksina suppilovaunuissa. Tällainen pakkaaminen vaatii, että asiakas käsittelee hienojakoista, joskus pölyävää tuotetta ja hävittää joissakin tapauksissa paperipussit, joihin piidioksidi on pakattu. Asiakkaan valmistusprosessi vaatii usein piidioksidin lisäämistä vesilietteen muodossa. Tämä tekee lisäksi välttämättömäksi, että asiakas valmistaa piidioksidilietteen. Irtokuljetusten ollessa kyseessä piidioksidi jauhe saattaa tietyissä olosuhteissa paakkuuntua ja olla vaikea poistaa suppilovaunusta, ts. piidioksidia ei ehkä ole helppo saada juoksemaan tai valumaan vapaasti suppilovaunusta.

Olisi hyödyllistä, jos amorfista, saostettua hydratoitua piidioksidia voitaisiin toimittaa vesilietteen muodossa, niin että tällainen liete (mahdollisen pitoisuuden säätämisen jälkeen) voitaisiin lisätä suoraan asiakkaan valmistusprosessiin ja eliminoida siten lietteen valmistus asiakkaan toimesta. Käytettäessä piidioksidia esimerkiksi täyteaineena tietyissä kumituotteissa, jotka valmistetaan käyttämällä kumilateksia, kuten valmistettaessa kumikäsi-
35 neitä, olisi toivottavaa sekoittaa piidioksidin vesilie-

tettä kumilateksiin. Lisäksi lietteen muodossa olevalla tuotteella vältettäisiin joskus pölyävän tuotteen käsittely, jolla on hienojakoisiin kuiviin materiaaleihin liittyvät tavalliset haitat, ja eliminoidaisiin lisäksi paperipussien hävittäminen, joihin kuiva piidioksidi tavallisesti pakataan.

Kuten alalla on tunnettua, säilytettäessä tai kuljetettaessa tavanomaisen epäorgaanisen pigmentin, kuten amorfisen saostetun hydratoituneen piidioksidin, vesilietettä suurissa säiliöissä, kuten säiliöautoissa tai suurissa tynnyreissä, pigmentillä on ilman jatkuvaa voimakasta sekoitusta tai vaikuttavan dispergointiainemäärän lisäämistä taipumus laskeutua säiliön pohjalle ja muodostaa paksu, paakkuuntunut saostuma. Tällaisten saostumien pak-
suus säiliöautoissa saattaa olla suuruusluokkaa 30 - 60 cm. On havaittu vaikeaksi liettää takaisin tällainen laskeutunut piidioksidi, niin että se voitaisiin poistaa esimerkiksi pumppaamalla säiliöstä. Vaikeudet, joita liittyy paakkuuntunutta piidioksidisaostumaa sisältävien säiliöiden tyhjentämiseen, voivat olla merkittäviä ja ovat vaikuttaneet estävästi piidioksidin kuljettamiseen runsaasti kiintoainetta sisältävän vesilietteen muodossa. Lisäksi suhteellisen vähän, esimerkiksi 14 - 25 %, kiintoainetta sisältävän piidioksidilietteen pitkien kuljetusten aiheuttamat kustannukset ovat lisäesteenä piidioksidin kuljettamiselle vesilietteen muodossa.

Nyt on yllättävästi havaittu, että voidaan helposti valmistaa amorfisen saostetun piidioksidin vesiliete, erityisesti runsaasti kiintoainetta sisältävä vesiliete, joka on pumpattavissa oleva neste ja jolla on suhteellisen alhainen viskositeetti. Tämän keksinnön mukaisesti amorfisen saostetun hydratoituneen piidioksidin vesiliete, jonka pH on noin 4 - 9, syötetään suurinopeuksiseen nesteleikkausjauhentimeen ja pienennetään siinä piidioksidihiukkasia käsittävien agglomeraattien kokoa siten, että agglomeraat-

tien keskivertohiukkaskoko on noin $0,3 - 3 \mu\text{m}$. Mainitunlaiseen jauhentimeen syötettävän piidioksidin agglomeraattien keskivertohiukkaskoko on pienempi kuin noin $30 \mu\text{m}$, erityisemmin alle $25 \mu\text{m}$, esimerkiksi yli $3 -$ noin 25 ,
 5 edullisesti noin $7 - 15 \mu\text{m}$. Eräässä lisäsuoritusmuodossa jauhetusta piidioksidilietteestä voidaan poistaa vettä edullisemman korkeamman kiintoainepitoisuuden aikaansaamiseksi tai lisätä samaa laatua tai tyyppiä olevaa hienojakoista piidioksidijauhetta sekoittaen jauhettuun lietteeseen,
 10 kunnes saadaan aikaan haluttu kiintoainepitoisuus.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Amorfisia saostettuja hydratoituneita piidioksidgeja valmistetaan tyypillisesti hapottamalla alkalimetallisilikaatin vesiliuoksia. Tällaiset piidioksidit ja niiden
 15 valmistusmenetelmät ovat alalla hyvin tunnettuja. Siten valmistettuja piidioksidgeja voidaan kuvata perushiukkasten agglomeraateiksi, joilla on määrätyt rakenteet. Valmistuksen jälkeen piidioksidiperushiukkasten (joiden läpimitta on noin $10 - 100 \text{ nm}$ saostusolosuhteiden mukaan) agglomeraattien koko on noin $15 - 30 \mu\text{m}$. Näitä saostettuja
 20 piidioksidgeja otetaan tyypillisesti talteen hapotusprosessista suodattamalla. Tuloksena oleva piidioksidisuodatuskakku pestään normaalisti valmistusprosessin seurauksena läsnä olevan alkalimetallisuolajäännöksen poistamiseksi,
 25 kuivataan pesty piidioksidi ja kuivajauhetaan kuivattu tuote.

Vesiliukoinen alkalimetallisilikaatti, jota voidaan käyttää amorfisten saostettujen hydratoituneiden piidioksidien valmistukseen, voi olla kaupallista tai teknistä
 30 laatua oleva silikaatti, esimerkiksi natriumsilikaatti, kaliumsilikaatti tai litiumsilikaatti. Natriumsilikaattia on helposti saatavana kaupallisesti ja se on halvin edellä kuvatuista silikaateista ja siksi alkalimetallisilikaatti, johon valinta kohdistuu. Alkalimetallisilikaatti voidaan
 35 esittää molekyylikaavalla $\text{M}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$, jossa M on alkalime-

talli natrium, kalium tai litium ja x on luku 1 - 5. x on tavallisemmin luku 2 - 4, kuten 3,0 - 3,4, esimerkiksi 3,2 tai 3,3. Reagoivan alkalimetallisilikaatin pitoisuus vesiliuoksessa voi vaihdella suuresti. Voidaan esimerkiksi
 5 käyttää natriumsilikaattiliuoksia, joiden Na_2O -pitoisuus on noin 18,75 - 90 g/l.

Hapotusaineet, joita yleensä käytetään menetelmässä amorfisten saostettujen hydratoituneiden piidioksidien valmistamiseksi, ovat epäorgaanisia happoja, kuten hiili-
 10 happo, vetykloridihappo tai rikkihappo. Hapotusvaiheessa käytetään riittävä määrä hapotusainetta, niin että talteenotetun kuivatun piidioksidituotteen pH on noin 4,0 - 9,0, esimerkiksi noin 4 - 8,5. Talteenotetun piidioksidin haluttu pH-arvo riippuu jauhetun piidioksidituotteen lopullisesta käyttötarkoituksesta. Piidioksidin pH määritetään mittaamalla pH vesisuspensiosta, joka sisältää 5 paino-% kyseistä piidioksidia, lämpötilassa 25 °C.

Hapotettu vesipohjainen alkalimetallisilikaatin reaktioliete, ts. piidioksidituoteliete, suodatetaan ja suodatuskakku pestään vedellä alkalimetallisuolasivutuotteen, ts. hapotusaineen alkalimetallisuolan, määrän pienentämiseksi kaupallisesti hyväksyttävälle tasolle, esimerkiksi suunnilleen arvoon 0,5 - 2,0 paino-%, tavallisesti 1,0 - 2,0 paino-%. Tämä suodatuskakku kuivataan sitten käyttämällä tavanomaisia kuivauskeinoja, esimerkiksi suihku- tai pyörökuivaimia, ja kuivattu tuote kuivajauhetaan hienousasteeltaan halutun piidioksidin saamiseksi.

Vaikka suodatuskakulla on kostean kiintoaineen ulkonäkö, se sisältää suhteellisen suuren määrän vettä. Tällaisen suodatuskakun piidioksidisisältöön liittyvää vettä on kutsuttu rakenteelliseksi vedeksi, koska se täyttää piidioksidiagglomeraattien välisen käytettävissä olevan tilan ja myös piidioksidiagglomeraattien sisällä olevan tilan. Katso esimerkiksi US-patenttijulkaisu 4 157 920.
 35 Kun saostetut piidioksidit pidättävät suuren prosentuaali-

sen määrän, ts. noin 70 - 85 paino-%, vettä, niitä on kutsuttu rakennevesipitoisuudeltaan korkeiksi piidioksideiksi. Saostettuja piidioksideja, jotka pidättävät vähemmän kuin 70 paino-%, esimerkiksi noin 50 - 70 paino-% vettä, on kutsuttu rakennevesipitoisuudeltaan alhaisiksi piidioksideiksi.

Kiintoainepitoisuus suodatuskakussa, joka saadaan suodattamalla amorfisen, saostetun rakennevesipitoisuudeltaan korkean piidioksidin reaktioliete, voi vaihdella valmistetun saostetun piidioksidin tyyppin mukaan suunnilleen alueella 9 - 28 tai 30 paino-%. Yritykset valmistaa liete, jonka kiintoainepitoisuus on suurempi kuin noin 35 paino-%, mainitunlaisesta suodatuskakusta esimerkiksi käyttämällä mekaanista nesteytys-, kolloidi- tai dispergointimyllyä, kuten Cowles-myllyä, johtaa ei-nestemäisen, virtauskyvyttömän, pumppauskelvottoman kiintoaineen muodostumiseen, vaikka veden osuus kiintoaineessa on yli 50 paino-%.

Suodatuskakusta tavanomaisilla nesteyttimillä tai dispergointimyllyillä valmistettujen rakennevesipitoisuudeltaan korkeiden piidioksidien helposti virtaavan ja pumpattavissa olevan vesilietteen kiintoainepitoisuuden yläraja on 0 - 6 paino-% pienempi kuin kyseisen piidioksidin suodatuskakun kiintoainepitoisuus. Pumpattavissa olevat vesilietteet, jotka valmistetaan uudelleen kustuttamalla kuivattua piidioksidia käyttämällä mainitunlaisia jauhentimia, saattavat sisältää korkeintaan noin 30 - 35 paino-% piidioksidia, mutta kiintoainepitoisuuksien ollessa korkeampia lietteen viskositeetti kasvaa liian korkeaksi, jotta se olisi pumpattavissa. Ei ole taloudellisesti houkuttelevaa kuljettaa piidioksidin vesilietteitä, joilla on tällainen suhteellisen alhainen kiintoainepitoisuus. Lisäksi on epätaloudellista ensin kuivata suodatuskakku ja sitten liettää uudelleen kuivattu piidioksidi. Lisäksi monet piidioksidin vesilietteiden käyttötarkoitukset vaativat huomattavasti korkeampaa kiintoainepitoisuutta kuin 30 - 35 %.

Kemiallisesti ajateltuna kuivattu, amorfinen, saostettu, hydratoitunut, rakennevesipitoisuudeltaan korkea piidioksidi sisältää usein vähintään 85, tavallisesti vähintään 88 paino-% SiO_2 :a vedettömästä tuotteesta laskettuna, ts. vapaa vesi (vesi, joka poistuu kuumennettaessa 24 tuntia lämpötilassa 105 °C) pois luettuna. Saostettujen piidioksidien BET-pinta-ala vaihtelee tyypillisesti suunnilleen alueella 30 - 300 m²/g. Saostettujen piidioksidi-tuotteiden pinta-alaa voidaan vaihdella tällä alueella muuttamalla saostusolosuhteita ammattimiesten tuntemin menetelmin. Vähän aikaa sitten on kuvattu amorfista saostettua piidioksidia, jonka BET-pinta-ala on jopa noin 700 m²/g. Katso US-patenttijulkaisu 4 495 167. BET-menetelmä pinta-alan mittaamiseksi on menetelmä, jota kuvaavat

15 Brunauer, Emmett ja Teller [J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309]. Tässä ilmoitettavat BET-pinta-alat on mitattu käyttämällä tyypeä adsorboitavana kaasuna. Mainitunlaisten saostettujen piidioksidien öljynimemiskyky voi vaihdella suunnilleen alueella 80 - 350 ml öljyä, esimerkiksi dibutyyliftalaattia, 100 g kohden piidioksidia, tavallisesti

20 noin 120 - 280 ml öljyä 100 g kohden piidioksidia.

Tämän keksinnön yhden suoritusmuodon mukaisesti vesiliete, joka sisältää vähemmän kuin noin 50 - 55 paino-%, edullisesti vähintään 40 paino-%, amorfista, saostettua, hydratoitunutta, rakennevesipitoisuudeltaan korkea piidioksidikiintoainetta, panostetaan suuritehoiseen jauhentimeen, esimerkiksi suurinopeuksiseen nesteleikkaus-

25 märkämyllyyn, ja suuritehoiseen jauhentimeen siten panostettua piidioksidikiintoainetta jauhetaan riittävän pitkään piidioksidiagglomeraattien keskivertohiukkaskoon pienentämiseksi suunnilleen alueelle 0,3 - 3 µm, esimerkiksi noin 0,5 - 2,0 µm, edullisesti noin 1,0 - 1,5 µm, Coulter-laskurilla mitattuna. Suuritehoiseen jauhentimeen panostettavan piidioksidin pH on tavallisesti noin 4 - 8,5,

30 edullisemmin noin 4 - 8 ja vielä edullisemmin noin 5,5 -

35

7,5, ja sen keskivertoagglomeraattikoko on pienempi kuin noin 30 μm , esimerkiksi yli 3 - noin 25 μm .

Jauhatusaika suuritehoisessa jauhentimessa vaihtelee, mutta on yleisesti ilmaistuna riittävän pitkä piidioksidiaagglomeraattien koon alentamiseksi halutulle alueelle. Jauhatusaika voi olla noin 2 - 60 min, tavallisemmin noin 3 - 25 min. Jos huomattava osa suuritehoiseen jauhentimeen panostettavista piidioksidiaagglomeraateista on olennaisesti suurempia kuin 25 μm , jauhennin ei saa aikaan merkittävää suurten agglomeraattien koon pienenemistä, koska hienonnusaine on tällaisissa jauhentimissa liian pienikokoista verrattuna piidioksidiaagglomeraattien kokoon. Niinpä saattaa olla välttämätöntä ensin pienentää mainitun suurista piidioksidiaagglomeraateista koostuvan osan keskivertohiukkaskoko pienemmäksi kuin noin 25 μm ennen lietteen panostamista suuritehoiseen jauhentimeen. Tämä ensimmäisen vaiheen hienonnus voidaan tehdä tavanomaisissa dispergointimyllyissä ja/tai teholtaan kohtuullisissa jauhentimissa tässä kuvattavalla tavalla.

Suuritehoiseen jauhentimeen panostettava piidioksidiliete voidaan valmistaa nesteyttämällä suodatuskakku, joka on saatu otettaessa talteen saostettu piidioksidi edellä mainitussa menetelmässä amorfisen saostetun piidioksidin valmistamiseksi. Nesteytysvaiheessa märkä suodatuskakku, joka voi sisältää noin 9 - 30 paino-% piidioksidikiintoainetta, nesteytetään mekaanisesti sekoittamalla ja lisäämällä tarvittaessa pieniä määriä vettä, esimerkiksi tavanomaisessa dispergointi- tai kolloidimyllyssä, kuten Cowles-, Colloid-, Premier- tai Kotthoff-myllyssä. Lisäksi voidaan liettää uudelleen aiemmin kuivattua piidioksidia, ts. piidioksidia, joka on saatu kuivaamalla suodatuskakku (ja mahdollisesti kuivajauhamalla kuivattu piidioksidi), suuritehoiseen jauhentimeen panostettavan lietteen valmistamiseksi. Tässä viimeksi mainitussa suoritusmuodossa kuiva, amorfinen, saostettu piidioksidi panoste-

taan tavanomaiseen dispergointi-, kolloidi- tai teholtaan kohtuulliseen myllyyn ja märkäjauhetaan siinä halutuksi piidioksidilietteeksi. Tällaisen lietteen kiintoainepitoisuus on tavallisesti korkeintaan 30 - 35 paino-%. Jauhentimeen voidaan lisätä vettä samanaikaisesti piidioksidin kanssa, ennen piidioksidin panostamista jauhentimeen tai sen jälkeen. Vesi lisätään jauhentimeen edullisesti ennen piidioksidipanosta. Käytettävä piidioksidin ja veden määrä säädetään siten, että saadaan liete, jolla on haluttu kiintoainepitoisuus. Teholtaan kohtuulliset jauhentimet antavat mahdollisuuden valmistaa lietteitä, joiden kiintoainepitoisuus on korkeampi kuin tavanomaisilla dispergointi- tai kolloidimyllyillä saatavien, ja niitä voidaan käyttää esimerkiksi lietteiden valmistukseen, joiden kiintoainepitoisuus on 35 - 50 tai 55 %.

Suuritehoiseen jauhentimeen syötettävän lietteen kiintoainepitoisuuden nostamiseksi tavanomaisesta dispergointi- tai kolloidimyllystä saatavan lietteen kiintoainepitoisuuden yläpuolelle voidaan lietteeseen lisätä samaa tyyppiä tai laatua olevaa kuivaa piidioksidia jauhamalla samalla lietettä teholtaan kohtuullisessa jauhentimessa, esimerkiksi Kady-myllyssä. Tällainen jauhatus (teholtaan kohtuullisessa jauhentimessa) pienentää piidioksidiagglomeraattien kokoa, esimerkiksi keskivertagglomeraattikokoalueelle noin 7 - 25 μm , ja mahdollistaa suhteellisen juoksevien, pumpattavissa olevien lietteiden valmistamisen, joilla on kohtuullinen viskositeetti ja joiden kiintoainepitoisuus on noin 35 - 45 %. On ajateltavissa, että pumpattavissa olevia lietteitä, joiden kiintoainepitoisuus on noin 35 - 50 tai 55 %, voidaan myös valmistaa käyttämällä teholtaan kohtuullista jauhenninta, esimerkiksi Kady-myllyä. Tulisi huolehtia siitä, että estetään teholtaan keskinkertaisesta jauhentimesta poistettavan tuotteen laskeutuminen, kuten se tekee ilman jatkuvaa sekoitusta tai dispergointiaineiden käyttöä. Tarkemmin määritettynä, mitä

pienempi teholtaan kohtuullisesta jauhentimesta tulevan poisteen kiintoainepitoisuus on, sitä juoksevampaa liete on ja sitä vähemmän tarvitaan energiaa kiintoaineen pitämiseksi suspendoituneena. Lietteet, joiden kiintoainepitoisuus on 35 - 40 %, vaativat kevyttä sekoittamista dispersion pitämiseksi yllä, kun taas lietteet, joiden kiintoainepitoisuus on 40 - 45 tai 50 %, vaativat voimakkaampaa sekoitusta, ts. mitä korkeampi kiintoainepitoisuus on, sitä enemmän energiaa tarvitaan pitämään kiintoaines dispergoituneena ja päin vastoin. Kohtuullisen voimaperäinen jauhatus pienentää tarvittaessa piidioksidiaagglomeraattien keskivertohiukkaskoon soveltuvammaksi suuritehoiseen jauhentimeen, esimerkiksi suunnilleen alueelle 7 - 25 μm , mutta vielä erityisemmin pienentää ylikokoiset, ts. hiukkaskokoa 25 - 30 μm suuremmat agglomeraatit edellä mainitulla alueella olevaan hiukkaskokoon.

Toisen suoritusmuodon ajatuksen mukaisesti nesteytetty piidioksidisuodatuskakku tai kuivatusta piidioksidista valmistettu piidioksidiliete panostetaan teholtaan kohtuulliseen jauhentimeen, poistetaan tuloksena olevasta jauhetusta tuotteesta vettä halutun kiintoainepitoisuuden, esimerkiksi 35 - 50 tai 55 %, aikaansaamiseksi ja panostetaan tämä liete, josta on poistettu vettä, suuritehoiseen jauhentimeen. Piidioksidisuodatuskakku tai piidioksidiliete voidaan tietenkin nesteyttää tai vastaavasti valmistaa teholtaan kohtuullisessa jauhentimessa, sen sijaan että valmistettaisiin tällaisia lietteitä tavanomaisessa dispergointimyllyssä ja panostettaisiin tämä tuote teholtaan kohtuulliseen jauhentimeen.

Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa suuritehoiseen jauhentimeen panostettavan vesilietteen kiintoainepitoisuus on suurin pirtein tuotelietteeltä toivotulla tasolla, niin että veden poistaminen tuotelietteestä ei ole tarpeen. Suuritehoiseen jauhentimeen syötettävän lietteen korkein saavutettavissa oleva kiintoainepitoisuus riippuu

kulloinkin käytettävästä piidioksidista, syötteessä olevien piidioksidiagglomeraattien keskivertohiukkaskoosta, joka voi riippua siitä, minkä tyyppinen jauhatus piidioksidille on tehty ennen suuritehoista jauhatusta, syötelahteesta, ts. siitä, onko se nestetytetty märkä kakku vai uudelleenlietetty kuivattu piidioksidi, piidioksidin pH:sta ja lietteen mahdollisesta vedenpoisto- tai muusta käsittelystä, jota käytetään kiintoainepitoisuuden suurentamiseen.

Edellä kuvatun piidioksidilietesyötteen märkäjauhatukseen voidaan käyttää mitä tahansa kaupallisesti saatavissa olevaa suurinopeuksista, suuritehoista nesteleikkausjauhenninta, joka pystyy hienontamaan tavanomaiset saostetut piidioksidiagglomeraatit, joiden keskivertoagglomeraattikoko on alle $30\ \mu\text{m}$, esimerkiksi yli 3 - alle $30\ \mu\text{m}$, kuten korkeintaan noin $25\ \mu\text{m}$, keskivertoagglomeraattikokoon, joka on pienempi kuin noin $3\ \mu\text{m}$. Esimerkkejä tällaisista suurinopeuksisista nesteleikkausjauhentimista ovat Morehouse-jauhin, joka on suurinopeuksinen lautas-tyyppinen jauhennin, jota valmistaa Morehouse-Cowles, Inc., ja suurtehojauhennin Premier, jota valmistaa the Premier Mill Corp.

Yllättävästi on havaittu, että suuritehoisesta jauhentimesta poistetun märkäjauhetun piidioksidin toimintaominaisuudet säilyvät olennaisilta osiltaan reaktiolietteestä talteenotetun tuotteen vastaavien ominaisuuksien kaltaisina, ts. jauhetun piidioksidin fysikaaliset toimintaominaisuudet lopullisessa käytössä, esimerkiksi paperissa, ovat samat kuin pestyn suodatuskakkutuotteen tai mainitusta pestystä suodatuskakusta saadun kuivatun ja kuivajauhetun tuotteen, jolle ei ole tehty suuritehoista jauhatusta. Niinpä rakenneominaisuudet säilyvät hyvinä suurella teholla märkäjauhetussa piidioksidituotteessa. Suurella teholla jauhetun piidioksidin BET-pinta-ala pysyy suurin piirtein samana kuin jauhentimeen syötetyn piidioksidin.

Suuritehoisesta jauhentimesta poistetun jauhetun piidioksidilietteen viskositeetti on yleensä alempi kuin noin 1000 mPa·s (cP). Mitä pienempi märkäjauhetun piidioksidin keskivertoagglomeraattikoko on, ts. alle 3 μ m, sitä alempi yleensä on suurella teholla jauhetun piidioksidilietteen viskositeetti kiintoainepitoisuuden ollessa vastaava. Suurella teholla märkäjauhetun piidioksidilietteen viskositeetti voi olla alhaisempi kuin noin 500 mPa·s, joskus alhaisempi kuin noin 250, esimerkiksi noin 50 - 150 mPa·s, mitattuna Brookfield-viskosimetrillä. Liete, jonka viskositeetti on alhaisempi kuin noin 1000 mPa·s, on hyvin juokseva neste ja helposti pumpattavissa. Lietteet, joiden viskositeetti on alle 200 mPa·s, ovat luonteeltaan maitomaisia. Pumpattavissa olevalla tarkoitetaan sitä, että lietettä voidaan pumpata millä tahansa lietteiden siirtämiseen suunnitellulla pumpulla. Nestemäiset lietteet, joiden viskositeetti on alhaisempi kuin 1000 mPa·s ovat helposti siirrettävissä pumpuilla, esimerkiksi keskipakopumpuilla.

Lisäksi on yllättävästi havaittu myös se, että kun suurella teholla jauhettua piidioksidilietettä lisätään nestemäisiin paperinpäällystyskoostumuksiin, se ei kohota tällaisten koostumusten viskositeettia yhtä paljon kuin mainittuun tarkoitukseen käytetty tavanomaisessa kuivajauhetussa, kuivassa jauhemuodossa oleva vastaava piidioksidi. Lisäksi on havaittu, että suurella teholla jauhetuissa piidioksidilietteissä, joka sekoitetaan jatkuvasti kevyesti, ei tapahdu viskositeetin kohoamista ajan mittaan, esimerkiksi varastoinnin aikana, kuten luonteenomaisesti tapahtuu tavanomaisille piidioksidilietteille.

Suuritehoisesta jauhentimesta poistetun piidioksidituotteen kiintoainepitoisuus on tavallisesti sama kuin jauhentimen syötteen, esimerkiksi noin 15 - 50 tai 55 paino-%, edullisesti noin 30 tai 40 - 50 tai 55 paino-%, ja se on juokseva neste ja pumpattavissa. Tästä tuotteesta

voidaan poistaa vettä tarvittaessa tavanomaisin haihdutusmenetelmin, kuten alipainehaihdutuksella, poikittaisvirtaussuodatuksella, jatkuvalla sentrifugoinnilla, puristus-
 5 suodatuksella jne. Tällaisilla neste-kiintoaine-erotusmenetelmillä saatava märkä kakku voidaan helposti liettää uudelleen nesteyttämällä kuljetettavaksi lietteenä tai asiakkaan käytettäväksi. Jos vedenpoisto tehdään, sitä jatketaan, kunnes kiintoainepitoisuus tuotteessa, josta on poistettu vettä, saavuttaa halutun tason, esimerkiksi noin
 10 40 - 60 paino-%, edullisesti noin 45 - 55 paino-%.

Niinpä tämän keksinnön mukaisesti tarjotaan käyttöön pumpattavissa oleva kiintoaine-vesiliete, joka sisältää noin 40 - 60 paino-% amorfista saostettua piidioksidia ja vettä dispergointiväliaineena ja jossa piidioksidiagglomeraattien keskivertohiukkaskoko on alle 3 μm ja jonka
 15 lietteen viskositeetti on alhaisempi kuin noin 1000 mPa·s. Tässä käytettynä kiintoaineen prosenttiosuus lietteessä on arvo, joka saadaan vähentämällä luvusta 100 veden määrä lietteessä, joka määritetään esimerkiksi Ohaus-kosteusvaa'alla.
 20

Toisessa ajatellussa suoritusmuodossa suuritehoisesta jauhentimesta poistettua märkäjauhetun piidioksidin vesidispersiota voidaan sekoittaa samankaltaisen ja yhteensopivan, hienoksi jauhetun, kuivan, amorfisen, saostetun piidioksidin kanssa, kunnes saavutetaan tuloksena olevan seoksen haluttu kiintoainepitoisuus, esimerkiksi noin
 25 40 - 60 paino-%.

Suuritehoisesta jauhentimesta saatu amorfisen saostetun piidioksidin vesidispersio, jonka kiintoainepitoisuus on suuri, voidaan kuljettaa irtotavarana, esimerkiksi säiliöautolla tai rautatiesäiliövaunulla, vain kevyesti sekoittaen laskeutumisen estämiseksi. Tällainen sekoitus voidaan saada aikaan puhaltamalla ilmaa dispersion läpi, esimerkiksi käyttämällä sarjaa sisäisiä kuljetussäiliön
 30 pohjan lähelle asennettuja suihkuttimia, joiden kautta
 35

johdetaan paineilmaa, tai liikkuvan säiliöauton tai säiliövaunun heilumisliikkeellä. Jonkin verran piidioksidin laskeutumista voi silti tapahtua, mutta laskeutunut piidioksidi voidaan helposti dispergoida takaisin sekoittamalla ammattimiesten tuntemin sekoitusvälinein. Piidioksidin voidaan vaihtoehtoisesti lisätä dispergointiainetta ennen suurtehojauhentamista, sen aikana tai sen jälkeen jauhetun piidioksidin laskeutumisen hidastamiseksi.

Dispergointiaineita, joita voidaan käyttää jauhetun piidioksidilietteen yhteydessä, ovat hienojakoiset kiintoaineet, jotka ovat kemiallisesti ja fysikaalisesti yhteensopivia piidioksidin ja sen tuotesovellutuksen kanssa, jossa jauhettua piidioksidia on määrä käyttää. Tällaisiin kiintoaineisiin kuuluvat paperi- ja kumiteollisuudessa käytettävät pigmentit, kuten savet, titaanidioksidi, kalsiumkarbonaatti, magnesiumkarbonaatti, talkki, sinkkioksidi, natriumpolyfosfaatti, hydratoituneet alumiinioksidit ja liukenemattomat epäorgaaniset suolat, kuten bariumsulfaatti. Myös tällaisten materiaalien seoksia voidaan käyttää. Kiintoaineet voivat olla hiukkaskooltaan joko pienempiä tai suurempia kuin jauhettu piidioksidi, sillä niiden tehtävänä on pitää piidioksidihiukkaset erillään. Tällaisten kiinteiden dispergointiaineiden kokojakautuma on mieluummin yksi- kuin kaksihuippuinen. Voidaan myös käyttää vesiliukoisia pigmenteille tarkoitettuja dispergointiaineita, kuten polyakrylaatteja, esimerkiksi moolimassaltaan pientä natriumpolyakrylaattia, polyakryylihappoja ja/tai osittain neutraloituja polyakryylihappoja.

Käytettävä vesiliukoisen dispergointiaineen määrä on tyypillisesti määrä, joka riittää pitämään suurella teholla märkäjauhetun piidioksidin dispergoituneessa tilassa, esimerkiksi dispergoiva määrä, joka on tyypillisesti vähemmän kuin noin 15 paino-% jauhetussa lietteessä olevan piidioksidin määrästä. Voidaan käyttää esimerkiksi noin 0,1 - 15 paino-%, erityisemmin noin 0,15 - 5, esimerkiksi

0,2 - 1,2 paino-% vesiliukoisia dispergointiaineita. Dispergointiaineina voidaan käyttää myös liukenemattomia epäorgaanisia suoloja dispergoivina määrinä, esimerkiksi alle 15 paino-%, kuten 0,5 - 10 tai 15 paino-%. Edellä kuvattua pigmenttimateriaalia voidaan käyttää kovan sedimentin muodostumisen estämiseksi dispergoivina määrinä, esimerkiksi 0,1 - 10 tai 15 paino-%, tai määrinä, jotka muuntavat piidioksidilietteen perusominaisuuksia ja vaikuttavat tuloksena olevan seoksen käyttäytymiseen. Voidaan esimerkiksi ajatella piidioksidin ja titaanidioksidin tai saven seoksen vesidispersioita. Pigmenttimateriaalien määrä voi sitten vaihdella niinkin pienestä kuin noin 0,5 paino-% niinkin suureen kuin noin 70 paino-%.

Keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavissa esimerkeissä, jotka on tarkoitettu yksinomaan valaiseviksi, sillä niiden lukuisat muunnokset ja variaatiot lienevät ilmeisiä ammattimiehille.

Esimerkki 1

10 000 g pestyä, märkää kakkua, joka sisälsi amorfista, saostettua, hydratoitunutta, rakennevesipitoisuudeltaan korkeaa piidioksidia, joka oli valmistettu teke-
mällä natriumsilikaatin vesiliuos happamaksi rikkihapolla, laitettiin 19 l:n sankoon. Märkä kakku sisälsi noin 31 % piidioksidia. Tällaisesta märästä piidioksidikakusta saadun kuivatun piidioksidin pH on tyypillisesti noin 8,5, öljynimemiskyky noin 150 ml/100 g, BET-pinta-ala noin 35 m²/g, hydratoidun piidioksidin osuus (kuiva-aineesta laskettuna) noin 88 paino-%, natriumsulfaattisivutuotteen osuus noin 1,5 paino-% ja agglomeraattien keskiwertohiukkaskoko noin 12 µm. Tällaista saostettua piidioksidia myy PPG Industries Inc.:n liikeyksikkö SANTEK nimellä SAN-SILTM CG 102.

Märkää piidioksidikakkua sisältävä 19 l:n sanko laitettiin Premier Mill Lab Dispersator -laitteen terän alle. Dispergaattorin terää pyöritettiin hitaasti 3 - 5

min lisäten samalla 2400 ml vettä sankoon. Kun kaikki vesi oli lisätty, terän pyörimisnopeutta nostettiin, kunnes muodostui pyörre. Tuloksena olevan juoksevan lietteen piidioksidipitoisuus oli 25 %. Lietteessä olevan kiintoaineen keskivertohiukkaskoko (Coulter Counter) oli 19 μm .

Kaikki Premier Dispersator -laitteella valmistettu juokseva liete laitettiin HM 1.5 Premier -jauhentimeen ja jauhettiin siinä. Laskennallinen viipymisaika jauhatuskammiossa oli noin $2\frac{1}{2}$ min. Jauhentimen jauhatusrakenne oli uretaanilla päällystetty kiekko - suora Delrin-holkki, jossa kiekon kehänopeus oli 13,7 m/s, ja jauhatuskammio oli täytetty täyttöasteella 85 % zirkoniumsiliikaattihelmillä, joiden koko oli 1,25 - 1,60 mm. Jauhatusolosuhteet olivat seuraavat: syöttöpaine kammioon 0 kPa; lietteen syöttölämpötila 17,8 °C; lietteen poistolämpötila 24,4 °C; lietteen virtausnopeus 0,012 m³/h; virrankulutus 3,5 A. Jauhentimesta poistettu tuote oli juokseva neste, jonka Brookfield-viskositeetti oli 100 mPa·s (mitattuna karalla nro 2 kierrosnopeudella 100 min⁻¹ huoneen lämpötilassa). Tuotteen sisältämän piidioksidin keskivertohiukkaskoko mitattuna Coulter Counterilla oli 1,55 μm , mutta mikroskooppilla tarkasteltuna lietteen havaittiin sisältävän myös pienenä osuutena ylikokoisia (> 25 - 30 μm) hiukkasia. Tämä osoitti, että suuritehoiseen jauhentimeen syötetty liete sisälsi hiukkasia, jotka olivat liian suuria hienontuakseen merkittävästi jauhentimessa. Nestemäisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 25 %.

Esimerkki 2

Piidioksidiliete jonka kiintoainepitoisuus oli 25 % ja joka oli valmistettu esimerkissä 1 kuvatulla tavalla käyttämällä Premier Mill Lab Dispersator -jauhenninta, pannotettiin kolloidimyllyyn ja kierrätettiin siinä 5 min. Kolloidimyllyn poisteen keskivertohiukkaskoko Coulter Counterilla mitattuna oli 14,5 μm . Kolloidimyllyn poiste siirrettiin esimerkissä 1 kuvattuun HM 1.5 Premier -suur-

tehojauhentimeen ja jauhettiin esimerkissä 1 kuvatuissa jauhatusolosuhteissa. Suurtehojauhentimesta tulevan nestemäisen tuotelietteen Brookfield-viskositeetti oli noin 100 mPa·s ja kiintoainepitoisuus 25 %. Tuotelietteen sisältämien hiukkasten Coulter Counterilla määritetty keskivertohiukkaskoko oli 1,50 μm . Tuotelietteen mikroskooppitarkastelu ei osoittanut ylikokoisia hiukkasia.

Esimerkki 3

Valmistettiin amorfisen, saostetun, hydratoituneen, rakennevesipitoisuudeltaan korkean piidioksidin liete, jonka kiintoainepitoisuus oli 25 %, esimerkissä 1 kuvatulla tavalla käyttämällä Premier Dispersator -jauhenninta ja esimerkissä 1 kuvattua tyyppiä olevaa piidioksidia. Osa tästä lietteestä syötettiin HM 15 Premier -jauhentimeen ja jauhettiin siinä. Laskennallinen viipymisaika jauhatuskammiossa oli noin 2½ min. Jauhentimen jauhatusrakenne oli uretaanilla päällystetty kiekko - suora Delrin-holkki, jossa kiekon kehänopeus oli 13,7 m/s, ja jauhatuskammio oli täytetty täyttöasteella 85 % zirkoniumsiliikaattihelmillä, joiden koko oli 1,25 - 1,60 mm. Jauhatusolosuhteet olivat seuraavat: syöttöpaine kammioon 20,7 kPa; lietteen syöttölämpötila 18,9 °C; lietteen poistolämpötila 32,2 °C; lietteen virtausnopeus 0,12 m³/h; virrankulutus 24 A. Jauhentimesta poistettu tuote oli juokseva neste, jonka Brookfield-viskositeetti oli 100 mPa·s. Suurtehojauhetun tuotteen sisältämän piidioksidin keskivertohiukkaskoko mitattuna Coulter Counterilla oli 1,39 μm . Nestemäisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 25 %.

Esimerkki 4

Loppuosa esimerkissä 3 Premier Dispersator -jauhentimessa valmistetusta, 25 % kiintoainetta sisältävästä tuotteesta jaettiin neljään yhtä suureen osaan ja nimettiin näytteiksi A, B, C ja D. Näyte A oli vertailunäyte. Näytteeseen B lisättiin dispergointiaineksi 0,0775 kg natriumpolyakrylaattiliuosta Colloid 211 yhtä kiloa kohden

alkuperäistä märkää kakkua ja seosta sekoitettiin 5 min. Tämä seos panostettiin HM 1.5 Premier -jauhentimeen ja jauhettiin käyttämällä esimerkissä 1 kuvattuja jauhatusrakennetta ja olosuhteita. Näytteeseen C sekoitettiin
 5 0,194 kg dispergointiainetta Colloid 211 ja näytteeseen D 0,388 kg dispergointiainetta Colloid 211. Myös näytteet A, C ja D jauhettiin HM 1.5 Premier -jauhentimessa käyttämällä esimerkin 1 mukaisia jauhatusrakennetta ja jauhatusolosuhteita. HM 1.5 Premier -jauhentimella jauhettujen lietteiden Coulter Counterilla määritetyt keskivertohiukkaskoot olivat seuraavat: näyte A 1,85 μm ; näyte B 1,55 μm ; näyte C 1,55 μm ; näyte D 1,53 μm .

Osaa jauhetuista näytteistä A, B, C ja D säilytettiin 0,9 l:n tölkeissä ympäristön lämpötilassa 5 kk. Vain
 15 näytteen A sisältämän piidioksidin havaittiin muodostavan kovan sedimentin. Näytteet B, C ja D voitiin liettää takaisin ravistamalla käsin tölkkejä, joissa näytteitä oli säilytetty. Tämä osoittaa, että kovan sedimentin muodostuminen voidaan estää käyttämällä sopivia dispergointiaineita. Määritettiin uudelleen Coulter Counterilla varastoidun
 20 näytteen C keskivertohiukkaskoko ja sen havaittiin olevan 1,48 μm , mikä osoitti, ettei näytteen 5 kk kestäneen vanhennuksen aikana ollut tapahtunut piidioksidin keskivertohiukkaskoon kasvua.

25 Esimerkki 5

Suodatettiin riittävästi esimerkissä 3 valmistettua MH 15 Premier -jauhentimella jauhettua, 25 % kiintoainetta sisältävää lietettä Büchner-suppilon läpi käyttämällä suodatinpaperia Whatman nro 42 ja vesisuihkupumpulla aikaan-
 30 saatua alipainetta, jotta saatiin riittävästi märkää kakkua tutkittavaksi paperinpäällystyspigmenttinä. Tuloksena olevan määrän kakun Coulter Counterilla määritetty keskivertohiukkaskoko oli 1,9 μm . Määrän suodatuskakun kiintoainepitoisuus oli 54,5 %. Laitettiin 50 ml deionisoitua vettä Waring-sekoittimeen ja lisättiin sekoittimen käydessä
 35

(Variac-asetus 50) hitaasti 201,9 g märkää kakkua, jonka kiintoainepitoisuus oli 54,4 %. Tuloksena olevan juoksevan lietteen Brookfield-viskositeetti oli 78 mPa·s (kara nro 2, kierrosnopeus 100 min⁻¹, huoneenlämpötila) ja 70 mPa·s (kara nro 2, kierrosnopeus 20 min⁻¹, huoneen lämpötila). Juoksevan lietteen kiintoainepitoisuus oli 45 % (Ohaus-kosteusvaaka) ja juoksevan lietteen sisältämän piidioksidin keskivertohiukkaskoko Coulter Counterilla määritettynä oli 1,6 µm.

10 Esimerkki 6

Lisättiin seuraavia pigmenttejä luettelon mukaisessa järjestyksessä sopivassa säiliössä olevaan veteen ja sekoitettiin Cowles[®]-sekoittimella. Ilmoitetut määrät on laskettu kuiva-aineen mukaan. Vettä käytettiin sellainen määrä, että saatiin pigmenttiliete, jonka kiintoainepitoisuus oli 66,7 %.

Aineosa	Määrä (g)
Hydratine TM -savi	160,0
Esimerkin 5 mukainen	
juokseva liete (45-%:inen)	30,0
Ti-Pure [®] -titaanidioksidi*	10,0

* Lisättiin esidispergoituna Ti-Pure[®]-TiO₂:na (13,3 g).

Kun kaikki pigmentit oli lisätty, sekoitusta jatkettiin 5 min. Tähän lietteeseen lisättiin seuraavat aineosat luettelon mukaisessa järjestyksessä:

Aineosa	Määrä (g)
Penford Gum 280 -tärkkelys	
— (kiintoainepitoisuus 30 %) 10,0	
Dow Latex CP 620 NA	
30 (kiintoainepitoisuus 50 %) 20,0	

Valmiin lietteen kiintoainepitoisuus oli 61,7 %. Tätä lietettä käytettiin puuttoman pohjapaperiarkin (neliömassa = 81,6 g/m²) päällystämiseen käsikäyttöisellä teräpäällystämellä siten, että päällysteen neliömassa oli noin 7,5 g/m² ja 18,0 g/m².

Päällystettyä arkkia kuivattiin 3 - 5 min lämpötilassa 103 °C ja se laitettiin yöksi näyttteenilmastointihuoneeseen, jossa suhteellinen kosteus oli 50 % ja lämpötila 20 °C, arkin tasapainottamiseksi. Päällysteen massa määritettiin TAPPI-menettelyllä T-410 om-83. Vaaleus, opasiteetti, kiilto ja musteenvastaanottokyky määritettiin käyttämällä TAPPI-menettelyjä T-452 om-87, T-425 om-86 ja vastaavasti T-480 om-85. Päällystetyn arkin laatua koskevat tulokset esitetään taulukossa I (koe 1); päällysteen laskennallinen neliömassa on 11,8 g/m².

Noudatettiin edellä esitettyä reseptiä ja menettelyä käyttäen muuten samoja aineosia, mutta esimerkin 5 mukaisen juoksevan lietteen sijasta käytettiin piidioksidia, joka saatiin kuivaamalla esimerkkien 1 ja 3 mukaista märkää kakkua vastaava pesty märkä kakku. Päällystetyn arkin laatua koskevat tulokset esitetään taulukossa I (koe 2).

Esimerkki 7

Noudatettiin esimerkin 6 mukaista menettelyä ja valmistettiin toinen paperinpäällystyspigmenttiformula käyttämällä seuraavia aineosia. Päällystysaineella päällystettiin paperiarkki esimerkissä 6 kuvatulla tavalla. Ilmoitetut määrät on laskettu kuiva-aineen mukaan. Vettä käytettiin sellainen määrä, että saatiin pigmenttiliete, jonka kiintoainepitoisuus oli 62,6 %.

Aineosa	Määrä (g)
Hydrafine TM -savi	150,0
Esimerkin 5 mukainen	
juokseva liete (45-%:inen)	46,0
Ti-Pure [®] -titaanidioksidi*	4,0

* Lisättiin esidispergoituna Ti-Pure[®]-TiO₂:na (5,3 g).

Aineosa	Määrä (g)
Penford Gum 280 -tärkkelys	
(kiintoainepitoisuus 30 %)	10,0
Dow Latex CP 620 NA	
(kiintoainepitoisuus 50 %)	20,0

Valmiin lietteen kiintoainepitoisuus oli 58,5 %. Päällystetyn arkin laatua koskevat tulokset esitetään taulukossa I (koe 3); päällysteen laskennallinen neliömassa on 11,8 g/m².

- 5 Noudatettiin edellä esitettyä menettelyä käyttäen muuten samoja aineosia, mutta esimerkin 5 mukaisen juoksevan lietteen sijasta käytettiin piidioksidia, joka saatiin kuivaamalla esimerkkien 1 ja 3 mukaista märkää kakkua vastaava pesty märkä kakku. Päällystetyn arkin laatua koskevat tulokset esitetään taulukossa I (koe 4).

Taulukko I^a

	Kokeen nro	Vaaleus (%)	Opasiteetti (%)	Musteenvastaanottokyky*)	Kiilto
15	1	81,3	93,1	27,9	49,4
	2	81,4	92,1	26,7	40,7
	3	82,0	92,2	31,1	46,5
	4	81,0	92,2	31,8	33,3
20	Pohja-arkki	78,6	86,0	42,1	9,0

*)Musteenvastaanottokyky ilmoitetaan prosentuaalisena alentumisena

a) Tulokset ilmoitetaan laskennolliselle päällysteen neliömassalle 11,8 g/m² (3,6 kg/306 m²)

- 25 Taulukon I tulokset osoittavat, että suurtehojauhettu piidioksidi ei vaikuttanut esitettyihin paperin ominaisuuksiin, paitsi että pienempi keskivertohiukkaskoko paransi päällystetyn arkin kiiltoa.

Esimerkki 8

- 30 Lisättiin seuraavat aineosat luettelon mukaisessa järjestyksessä sopivaan säiliöön laitettuun veteen ja sekoitettiin käyttämällä Cowles[®]-sekoitinta. Vettä käytettiin sellainen määrä, että saatiin pigmenttiliete, jonka kiintoainepitoisuus oli 67,9 %. Määrät on laskettu kuiva-
35 aineen mukaan.

Aineosa	Määrä (g)
Hydrafine TM -savi	190,0
Ti-Pure [®] -titaanidioksidi*	10,0

* Lisättiin esidispergoituna Ti-Pure[®]-TiO₂:na (13,3 g).

- 5 Kun kaikki pigmentit oli lisätty, sekoitusta jatkettiin 5 min. Tähän lietteeseen lisättiin seuraavat aineosat luettelon mukaisessa järjestyksessä:

Aineosa	Määrä (g)
Penford Gum 280 -tärkkelys	
(kiintoainepitoisuus 30 %)	10,0
Dow Latex CP 620 NA	
(kiintoainepitoisuus 50 %)	20,0

- 15 Valmiin lietteen kiintoainepitoisuus oli 62,5 %. Tätä liettä käytettiin mekaanisesta massasta valmistetun pohjapaperiarkin (neliömassa = 41,5 g/m²) päällystämiseen käsi-
- 15 käyttöisellä teräpäällystimellä siten, että päällysteen neliömassa oli noin 7,5 g/m² ja 18,0 g/m². Päällystettyä arkkia kuivattiin 3 - 5 min lämpötilassa 103 °C ja se laitettiin yöksi näytteenilmastointihuoneeseen, jossa suhteellinen kosteus oli 50 % ja lämpötila 20 °C. Vaaleus, opasiteetti, kiilto ja musteenvastaanottokyky määritettiin käyttämällä esimerkissä 6 kuvattuja TAPPI-menettelyjä. Tulokset esitetään taulukossa II kokeena 1, joka on vertailukoe tässä esimerkissä kuvattavaa koesarjaa varten; päällysteen laskennallinen neliömassa on 11,8 g/m².
- 20
- 25

- Toistettiin edellä esitetty menettely, paitsi että korvattiin käytetty 10 g Ti-Pure[®]-titaanidioksidia 4,0 g:lla Ti-Pure[®]-titaanidioksidia ja 6,0 g:lla SAN-SILTM CG 102 -piidioksidia. Pigmenttilietteen kiintoainepitoisuus oli 68,5 %. Lopullisen lietteen (tärkkelyksen ja lateksin lisäämisen jälkeen) kiintoainepitoisuus oli 62,5 %. Tulokset esitetään taulukossa II (koe 2).
- 30

- Toistettiin kokeen 2 mukainen menettely, paitsi että korvattiin SAN-SILTM CG 102 -piidioksidi (6,0 g) vastaavalla määrällä esimerkissä 5 valmistettua märkää kak-
- 35

kua, joka lietettiin uudelleen kiintoainepitoisuuteen 45 % käyttämällä vettä ja Cowles[®]-sekoitinta. Tulokset esitetään taulukossa II (koe 3).

5 Toistettiin kokeen 1 mukainen menettely, paitsi että korvattiin Ti-Pure[®]-titaanidioksidi kokeen 2 mukaisella SAN-SILTM CG 102 -piidioksidilla (10,0 g). Tulokset esitetään taulukossa II (koe 4).

10 Toistettiin kokeen 4 mukainen menettely, paitsi että korvattiin käytetty 10,0 g piidioksidia vastaavalla määrällä esimerkissä 5 valmistettua märkää kakkua, joka lietettiin uudelleen kiintoainepitoisuuteen 45 % käyttämällä vettä ja Cowles[®]-sekoitinta. Tulokset esitetään taulukossa II (koe 5).

Taulukko II^a

15	Kokeen nro	Vaaleus (%)	Opasiteetti (%)	Musteenvastaanottokyky*)	Kiilto
	1	74,1	92,6	20,9	42,0
	2	73,7	91,8	22,1	40,1
20	3	73,7	92,8	24,3	43,0
	4	73,6	92,0	23,8	40,2
	5	73,7	91,9	24,5	43,8
	Pohja-arkki	68,3	85,2	41,0	9,6
25	*)Musteenvastaanottokyky ilmoitetaan prosentuaalisena alentumisena				

a) Tulokset ilmoitetaan laskennolliselle päällysteen ne-
liömassalle 11,8 g/m² (3,6 kg/306 m²)

30 Taulukon II tulokset osoittavat, että vaaleus ja opasiteetti ovat vastaavat kuin vertailunäytteellä, mutta musteenvastaanottokyky on huomattavasti kohonnut kokeiden 2 - 5 kohdalla ja kokeissa 3 ja 5 käytetyllä suurtehojauhetulla piidioksidilla on saatu parempia tuloksia. Lisäksi kiilto on kokeiden 3 ja 5 kohdalla merkittävästi parempi
35 kuin jauhamattomalla piidioksidilla, ts. kokeissa 2 ja 4, aikaansaatu ja hieman parempi kuin vertailukokeessa, ts. kokeessa 1, aikaansaatu.

Esimerkki 9

Kady-jauhentimeen panostettiin 1260 g vettä ja 700 g SAN-SILTM CG 102 -piidioksidia. Seosta sekoitettiin käsin, kunnes massa oli märkää, ja käynnistettiin sitten
 5 jauhennin. Lisättiin vielä 700 g piidioksidia hitaasti ja tuloksena olevaa seosta sekoitettiin jauhentimessa 15 min. Analysoitiin jauhentimessa olevan piidioksidin kosteuspi-
 toisuus ja sen havaittiin olevan 47 %. Liete, joka oli hy-
 vin jäykkäliikkeistä, panostettiin pystysuoraan Premier-
 10 suurteholaboratoriojauhentimeen. Jauhentimen pääkäyttöpöy-
 rän kehänopeus on 6,1 m/s ja jauhatuskammio oli täytetty
 täyttöasteella 60 % zirkoniusilikaattihelmillä, joiden
 koko oli 1,25 - 1,6 mm. Saatu jauhatustuote oli hyvin
 juoksevaa lietettä, jonka Brookfield-viskositeetti oli
 15 70 mPa·s (kara nro 2, kierrosnopeus 20 min⁻¹, huoneen läm-
 pötila) ja 78 mPa·s (kara nro 2, kierrosnopeus 100 min⁻¹,
 huoneenlämpötila). Valmiin jauhatustuotteen keskiverto-
 hiukkaskoko Coulter Counterilla määritettynä oli 1,35 µm.
 Valmiin jauhetun tuotteen kiintoainepitoisuus oli 47 %.

20

Esimerkki 10

Sopivaan säiliöön laitettiin 160 g delaminoitua
 savea ASTRA PLATE SD, 40 g päällystyssavea nro 2 (KCS SD)
 (kumpaakin myy Georgia Kaolin) ja sellainen määrä vettä,
 että saatiin liete, jonka kiintoainepitoisuus oli 70 %.
 25 Tätä lietettä sekoitettiin Premier Mill Lab Dispersator
 -laitteessa 5 min nopeudella, joka oli 85 % maksiminopeu-
 desta. Tähän jauhettuun lietteeseen lisättiin kuivamassan
 mukaan laskettuna 12 g Penford Gum 290 -tärkkelystä, 18 g
 Dow Latex CP 620 NA:ta, 2,4 g CalsanTM 50 -kalsiumstearaat-
 30 tiliukastusainetta, 0,5 g Colloid 211 -dispergointiainetta
 ja sellainen määrä vettä, että lopulliseksi kiintoainepi-
 toisuudeksi tuli 52 %. Tätä seosta sekoitettiin 1 min ja
 sillä päällystettiin sitten kaupallista laatua oleva puu-
 ton pohjapaperi, jonka neliömassa oli 77,1 g/m², Modern Me-
 35 talcraft Laboratory Coater -päällystimellä, jota käytet-

tiin sellaisella nopeudella, että päällysteen neliömassaksi tuli 9,8 - 10,8 g/m². Kuivaimen rummun lämpötila säädettiin arvoon 120 °C. Päällystetty arkki superkalanteroitettiin käyttämällä Beloit Wheeler -laboratoriosuperkalanteria (kolme läpisyöttöä, 10 kPa, nopeus 3, lämpötila 65,6 °C). Kalanteroitu arkki laitettiin näytteenilmastointihuoneeseen, jossa suhteellinen kosteus oli 50 % ja lämpötila 20 °C. Vaaleus, opasiteetti, kiilto ja musteenvastaanotto-
 5 kyky määritettiin käyttämällä esimerkissä 6 kuvattuja TAPPI-menettelyjä. Tulokset esitetään taulukossa III (koe 1).

Noudatettiin edellä kuvattua kokeen 1 mukaista menettelyä paperinpäällystyskoostumuksen ja päällystetyn paperin valmistamiseksi, paitsi että pigmenttilietteessä käytettiin 153,6 g delaminoitua savea, 38,4 g päällystys-
 15 savea nro 2, 8,0 g SAN-SILTM KU 33 -piidioksidia ja sellainen määrä vettä, että saatiin liete, jonka kiintoainepitoisuus oli 68,5 %. SAN-SILTM KU 33 on amorfinen saostettu piidioksidi, joka on muuten samanlainen kuin SAN-SILTM CG 102, mutta sen tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet ovat seuraavat: pH 7,0, agglomeraattien hiukkaskoko 2,5 µm, BET-pinta-ala 70 m²/g ja öljynimemiskyky noin 135 ml/100 g. Tulokset esitetään taulukossa III (koe 2).

Noudatettiin muuten edellä kuvattua kokeen 2 mukaista menettelyä, mutta korvattiin SAN-SILTM KU 33 vastaavalla määrällä esimerkissä 9 valmistettua 47-#:ista lietettä. Tulokset esitetään taulukossa III (koe 3).

Noudatettiin edellä kuvattua kokeen 2 mukaista menettelyä paperinpäällystyskoostumuksen ja päällystetyn paperin valmistamiseksi, paitsi että pigmenttilietteessä käytettiin 147,2 g delaminoitua savea, 36,8 g päällystys-
 30 savea nro 2, 16,0 g SAN-SILTM KU 33 -piidioksidia ja sellainen määrä vettä, että saatiin liete, jonka kiintoainepitoisuus oli 66,9 %. Tulokset esitetään taulukossa III (koe 4).

Noudatettiin muuten edellä kuvattua kokeen 4 mukaista menettelyä, mutta korvattiin SAN-SILTM KU 33 vastaavalla määrällä esimerkissä 9 valmistettua 47-%:ista liettä. Tulokset esitetään taulukossa III (koe 5).

5

Taulukko III^a

Kokeen nro	Vaaleus (%)	Opasiteetti (%)	Musteenvastaanottokyky*)	Kiilto
1	83,6	91,1	91,2	48,6
10 2	84,8	91,0	83,9	49,1
3	85,1	90,8	82,7	50,4
4	85,3	91,1	84,0	50,8
5	85,0	91,0	83,7	50,3
15 Pohja- arkki	85,0	91,0	83,7	50,3

*) Musteenvastaanottokyky ilmoitetaan vaaleusarvoina

a) Tulokset ilmoitetaan laskennolliselle päällysteen ne-
liömassalle 9,8 - 10,8 g/m² (3 - 3,3 kg/306 m²)

20 Taulukon III tulokset osoittavat, että kaikki mi-
tatut ominaisuudet ovat merkittävästi parempia tai vas-
taavia kuin vertailukokeessa (koe 1), ja kokeissa 3 ja 5
mitatut optiset ominaisuudet ovat vastaavia kuin kokeissa
2 ja 4 mitatut, mikä osoittaa, että tässä kuvatussa piidiok-
sidin suurtehojauhatus ei muuta sen ominaisuuksia korkean
25 rakennevesipitoisuuden suhteen.

Patenttivaatimukset

1. Pumpattavissa oleva saostetun piidioksidin vesiliete, tunnettu siitä, että liete sisältää noin 40 - 60 paino-% amorfista, saostettua piidioksidia, jonka keskivertoagglomeraattihiukkaskoko on noin 0,3 - 3 μm ja pH noin 4 - 8,5, ja mainitun vesilietteen Brookfield-viskositeetti on alhaisempi kuin 1000 mPa·s.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piidioksidiliete, tunnettu siitä, että sisältää noin 40 - 55 paino-% amorfista, saostettua piidioksidia, jonka pH on noin 4 - 8.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen piidioksidiliete, tunnettu siitä, että piidioksidin keskivertoagglomeraattihiukkaskoko on noin 0,5 - 2 μm .

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen piidioksidiliete, tunnettu siitä, että sisältää dispergoivan määrän vesiliukoista dispergointiainetta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen piidioksidiliete, tunnettu siitä, että vesiliukoinen dispergointiaine on polyakrylaatti.

6. Menetelmä saostetun piidioksidin pumpattavissa olevan lietteen valmistamiseksi, jonka Brookfield-viskositeetti on alhaisempi kuin 1000 mPa·s (cP), tunnettu siitä, että märkäjauhetaan amorfista, saostettua piidioksidia, jonka keskivertoagglomeraattihiukkaskoko on yli 3 μm - alle 30 μm ja pH noin 4 - 8,5, riittävän pitkään piidioksidiagglomeraattien hienontamiseksi keskivertoagglomeraattihiukkaskokoon noin 0,3 - 3 μm .

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensin jauhetaan vesilietettä, joka sisältää amorfista saostettua piidioksidia, jonka pH on noin 4 - 8,5, teholtaan kohtuullisessa jauhentimessa riittävän pitkään piidioksidiagglomeraattien hienontami-

seksi keskivertoagglomeraattihiukkaskokoon noin 7 - 25 μm , ja jauhetaan sitten mainittua ensimmäistä jauhettua vesilietetttä suurinopeuksisessa nesteleikkausjauhentimessa riittävän pitkään piidioksidiagglomeraattien pienentämiseksi edelleen keskivertoahiukkaskokoon noin 0,3 - 3 μm .

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amorfisen, saostetun piidioksidin vesilietetttä, joka sisältää vähintään noin 35 paino-% piidioksidia, jonka keskivertoagglomeraattihiukkaskoko on noin yli 3 μm - alle noin 30 μm , jauhetaan suurinopeuksisessa nesteleikkausjauhentimessa riittävän pitkään piidioksidiagglomeraattien pienentämiseksi keskivertoahiukkaskokoon noin 0,5 - 2 μm .

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 6 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidi jauhetaan suurinopeuksisessa nesteleikkausjauhentimessa noin 2 - 60 min.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 6 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidi jauhetaan vesiliukoisen polyakrylaattidispergointiaineen läsnä ollessa, jonka osuus on noin 0,1 - 15 paino-%.

Patentkrav

1. Pumpbar vattenuppslamning av utfälld kiseldioxid, k ä n n e t e c k n a d därav, att uppslamningen
5 innehåller från ca 40 till ca 60 vikt-% amorf, utfälld kiseldioxid med en medelagglomeratpartikelstorlek från ca 0,3 till ca 3 μm och ett pH från ca 4 till ca 8,5, varvid vattenuppslamningen har en Brookfield-viskositet som understiger 1000 mPa·s (cP).

10 2. Kiseldioxiduppslamning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att uppslamningen innehåller från ca 40 till ca 55 vikt-% amorf, utfälld kiseldioxid med ett pH från ca 4 till ca 8.

15 3. Kiseldioxiduppslamning enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att kiseldioxiden har en medelagglomeratpartikelstorlek från ca 0,5 till ca 2 μm .

20 4. Kiseldioxid enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att uppslamningen innehåller en dispergerande mängd av ett vattenlösligt dispergeringsmedel.

5 5. Kiseldioxiduppslamning enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att det vattenlösliga dispergeringsmedlet är ett polyakrylat.

25 6. Förfarande för framställning av en pumpbar uppslamning av utfälld kiseldioxid med en Brookfield-viskositet understigande 1000 mPa·s (cP), k ä n n e t e c k n a t därav, att man våtmal amorf, utfälld kiseldioxid med en medelagglomeratpartikelstorlek från över 3 μm till
30 mindre än 30 μm och ett pH från ca 4 till ca 8,5 under tillräckligt lång tid för reducering av medelagglomeratpartikelstorleken till från ca 0,3 till ca 3 μm .

35 7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att en man först mal en vattenuppslamning av amorf, utfälld kiseldioxid med ett pH från ca

4 till ca 8,5 i en kvarn med moderat intensitet under en tid som är tillräcklig att reducera kiseldioxidagglomeraten till en medelagglomeratpartikelstorlek från ca 7 till ca 25 μm , och sedan mal den första malda vattenuppslamningen i en fluidumskärande kvarn med hög hastighet för ytterligare reduktion av kiseldioxidagglomeraten till en medelpartikelstorlek från ca 0,3 till ca 3 μm .

8. Förfarande enligt patentkrav 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man mal en vattenuppslamning av amorf, utfälld kiseldioxid, vilken innehåller åtminstone ca 35 vikt-% kiseldioxid med en medelagglomeratpartikelstorlek från över ca 3 till mindre än ca 30 μm , i en fluidumskärande kvarn med hög hastighet under tillräckligt lång tid för reduktion av kiseldioxidagglomeraten till en medelpartikelstorlek från ca 0,5 till ca 2 μm .

9. Förfarande enligt något av patentkraven 6 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att man mal kiseldioxiden i en fluidumskärande kvarn med hög hastighet under en tid av mellan ca 2 och ca 60 minuter.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 6 - 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att man malar kiseldioxiden i närvaro av från ca 0,1 till ca 15 vikt-% vattenlösligt polyakrylatdispergeringsmedel.

HYV. NAHT.

**PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO**

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

