



F1000095587B

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT 95587
C (45) **Patentti myönnetty**
Patent meddelat 26 02 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 09C 1/02 // D 21H 17/67

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	893486
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.07.89
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	19.07.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	23.01.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.11.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
22.07.88 SE 8802708 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Eka Nobel AB, 445 01 Surte, Sverige, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Tokarz, Marek, Håkansgatan 4, 442 39 Kungälv, Sverige, (SE)
2. Järås, Sven, Korngången 9, 442 39 Kungälv, Sverige, (SE)
3. Sikkar, Rein, Vesslestigen 2, 448 00 Floda, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä happoa kestäväen päällysteen valmistamiseksi täyteainehiukkasille
Förfarande för beredning av en syraresistent beläggning på fyllmedelspartiklar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää happoa kestäväen päällysteen valmistamiseksi kalsiumkarbonaattihiukkasille, jolloin kalsiumkarbonaattihiukkasten lietteeseen lisätään samanaikaisesti sinkkiyhdisteen liuosta ja piidioksidia sisältävän aineen liuosta lämpötilassa 70-95°C, jolloin samalla ylläpidetään pH-arvoa 8-11. Keksintö koskee myös edellisen menetelmän mukaisesti valmistettuja happoa kestäväällä päällysteellä varustettuja kalsiumkarbonaattihiukkasia. Lisäksi keksintö koskee edellisen menetelmän mukaisesti valmistettujen happoa kestäväällä päällysteellä varustettujen kalsiumkarbonaattihiukkasten käyttöä happoa kestäväenä täyteaineena paperinvalmistuksessa pH 4,0-7,0:ssa.

Uppfinningen avser ett förfarande för beredning av en syraresistent beläggning på kalciumkarbonatpartiklar varvid en uppslamning av kalciumkarbonatpartiklar försättes samtidigt med en lösning av en zinkförening och en lösning av ett kiseldioxidinnehållande ämne vid en temperatur av 70-95°C, varvid ett pH-värde av 8-11 upprätthålles.

Uppfinningen avser även kalciumkarbonatpartiklar med en syraresistent beläggning i enlighet med det ovan angivna förfarandet. Uppfinningen avser dessutom användning av kalciumkarbonatpartiklar med en syraresistent beläggning i enlighet med det ovan angivna förfarandet såsom syraresistent fyllmedel vid tillverkning av papper vid pH = 4,0-7,0.

Menetelmä happoa kestävästä päällysteen valmistamiseksi täyteainehiukkasille - Förfarande för beredning av en syreresistent beläggning på fyllmedelspartiklar

Keksintö koskee menetelmää happoa kestävästä päällysteen valmistamiseksi esimerkiksi paperin täyteainehiukkasille siten, että kalsiumkarbonaattihiukkasten lietteeseen lisätään samanaikaisesti sinkkiyhdisteen ja vastaavasti piidioksidia sisältävän aineen liuoksia.

Täyteaineita, jotka muodostuvat hienojakeisista ja hiukasmaisista tai hiutalemaisista epäorgaanisista materiaaleista, käytetään yleisesti esim. paperin, maalien, painovärien ja kumin valmistuksessa. Tällöin on kalsiumkarbonaatti tavallinen täyteaine, sen etuina ollessa raaka-aineen hyvä saanti ja halpa hinta. Kalsiumkarbonaatin haittana on kuitenkin sen huono haponkestävyys, mikä aiheuttaa ongelmia erityisesti paperiteollisuudessa. Kalsiumkarbonaattia täyteaineena paperinvalmistuksessa käytettäessä syntyy nimittäin se epäkohta, että kalsiumkarbonaatti reagoi alunan kanssa, jota paperinvalmistuksessa käytetään. Aluna, joka on alumiinisulfaattia ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), muodostaa alumiinihydroksidia ja rikkihappoa paperinvalmistuksen "märkäsystemiin" lisättäessä. Alumiinihydroksidi pystyy flokkiintumalla keräämään ja säilyttämään täyteaineen sekä myös osan hartsi-alunajärjestelmästä paperin liimaamiseksi. Paperinvalmistuksen aikana poistuvat alunaflokkit paperirainaan ja rikkihappo jää yhä konsentroidumpana kiertoveteen järjestelmän puskurivaikutuksesta huolimatta. Kalsiumkarbonaatin läsnäolo järjestelmässä, jonka pH-arvo on 4, kuluttaa nopeasti osan rikkihaposta ja näin muodostuu kalsiumsulfaattia ja vapaita Ca^{2+} -ioneja. Näiden ionien läsnäolo kierrätetyssä kiertovedessä pienentää olennaisesti paperimassan liimaantumistehoa, mikä puolestaan vaatii suurien alunamäärien käyttöä liimausolojen pitämiseksi stabiileina.

Aikaisemmin on kuvattu useita menetelmiä kalsiumkarbonaatin modifioimiseksi pintakäsittelyllä paremman haponkestävyyden saavuttamiseksi.

GB-patentissa 1 295 264 on kuvattu hiukkasmainen pintakäsitelty kalsiumkarbonaatti, joka on tarkoitettu täyteaineeksi, ja joka on käsitelty mm. vesilasin vesipitoisella liuoksella hiukkasten peittämiseksi mm. kalsiumsilikaattivaipalla. Näin voidaan saavuttaa vähintään 50% pienempi liukoisuus alunaliuokseen pH-arvolla noin 5,5. Tämän vaiipan stabiilisuus ei kuitenkaan ole täysin tyydyttävä, koska se voi irrota murtumalla tai liueta paperituotteen jatkokäsittelyssä.

DE-hakemusjulkaisussa 3 014 620 on kuvattu pintamodifioituja kalsiumkarbonaattihiukkasia, jotka on käsitelty liuoksella, joka sisältää suuruudeltaan vastaavia tiettyjä kationeja, mm. sinkki-ioneja, jolloin kidehilassa tapahtuu kalsiumionien vaihtoa mm. sinkki-ioneiksi.

SE-julkaisussa 415 028 on kuvattu epäorgaanisten täyteaineiden, mm. kalsiumkarbonaatin, modifiointia täyteaineen organosilaanimodifioinnin ja metallisilikaattikäsittelyn avulla.

Nyt on yllättäen osoittautunut, että aikaisempaan tekniikkaan verrattuna voidaan täyteaineena käytetylle kalsiumkarbonaatille saada huomattavasti parempi haponkestävyys, jos käytetään yhdistelmänä modifiointia piidioksidia sisältävän yhdisteen ja modifiointia sinkkiä sisältävän yhdisteen kanssa, jolloin tämä yhdistelmä muodostetaan siten, että nämä lisäykset tehdään samanaikaisesti.

Tässä yhteydessä on testattu sekä vaiheittaisen lisäyksen erilaisia vaihtoehtoja että samanaikaista lisäystä, ja havaittu, että vaiheittaisin lisäyksiin saadaan haponkestävyyteen vain merkityksettämiä parannuksia yksittäisiin vaikutuksiin verrattuna, mutta että samanaikaisella lisäyksellä saavutetaan synergistinen vaikutus, koska tällöin haponkestävyys yllättäen paranee voimakkaasti.

Keksintö koskee siten patenttivaatimusten tunnusmerkkien mukaista menetelmää sellaisen pintamodifioidun täyteaineen valmistamiseksi kalsiumkarbonaatista, joka kestää happoa pH-arvoissa 4,5-7, mikä tekee sen käyttökelpoiseksi täyteaineena paperissa, joka on valmistettu happamalla tekniikalla ja alunakäsittelyllä liimauksen yhteydessä.

Keksinnön mukaisesti lisätään CaCO_3 -täyteainehiukkasten lietteeseen samanaikaisesti sinkkiyhdisteen liuos ja piidioksidia sisältävän aineen liuos. Tämä aine voi edullisesti olla natriumvesilasia, ja sinkkiyhdiste voi edullisesti olla sinkkikloridia tai sinkkioksidia. Kummankin liuoksen lisäykset suoritetaan $70-95^\circ\text{C}$:n lämpötilassa, suositeltavasti $85-95^\circ\text{C}$:ssa, erityisen suositeltavasti 90°C :ssa. Lisäykset suoritetaan lisäksi pH-arvossa 8-11, suositeltavasti 9-10, erityisen suositeltavasti 9,2-9,4. Päälystysaineiden, ts. piidioksidia sisältävän aineen, sopivasti vesilasin, ja sinkkiyhdisteen, sopivasti sinkkikloridin, lisätyt määrät ovat tällöin 300-400 paino-osaa SiO_2 :ta ja 40-60 paino-osaa Zn. SiO_2 :n suhde Zn:ään on tällöin 7,5:1 - 6,6:1, mikä vastaa pH:ta 8-11.

Samanaikaisella lisäyksellä tarkoitetaan kummankin aineen lisäystä ilman välissä olevia käsittelyvaiheita, jolloin lisäykset aloitetaan periaatteessa samalla hetkellä tai niin pienellä aikaerolla kuin mahdollista, ja ne suoritetaan yhtä suurella virtausnopeudella.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan seuraavalla tavalla. Deionisoidussa vedessä oleva kalsiumkarbonaattihiukkasten (PCC - Precipitated Calcium Carbonate, jauhettu liitu tai muu CaCO_3 -täyteaine) lietteeseen lisätään samanaikaisesti laimennettu ZnCl_2 - tai ZnO -liuos ja vastaavasti laimennettu SiO_2 :ta sisältävä Na-vesilasiliuos samalla voimakkaasti sekoittaen. Lisäys suoritetaan $70-95^\circ\text{C}$:n lämpötilassa. pH säädetään menetelmän aikana

mahdollisesti 0,1 M H_2SO_4 :ää lisäämällä arvoon 8-11. Suodatuksen, pesun ja kuivauksen jälkeen voidaan pintamodifioituja hiukkasia käyttää täyteaineena.

Haponkestävyys (AR - Acid Resistance) mitataan seuraavalla tavalla. 4%:seen PCC-lietteeseen lisätään tietyn ajan kuluessa (10-20 min, suositeltavasti n. 15 min) ja voimakkaasti sekoittamalla 10%:n tai 20%:n alunaliuosta ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) määränä, joka säilyttää tietyn määrätyn pH:n (4,5-5,5) pH-elektrodilla mitattuna. Tällöin kulutettua alunamäärää voidaan havainnollistaa ajan funktiona (kts. kuva 1, jota käsitellään tarkemmin jäljempänä).

Keksintöä havainnollistetaan lähemmin seuraavilla esimerkeillä. Ilmoitetuilla osilla ja prosenteilla tarkoitetaan paino-osia ja vastaavasti painoprosentteja, ellei muuta ole mainittu.

Esimerkki 1 (keksintö)

Valmistettiin liete, joka sisälsi 2 kg PCC:tä (Precipitated Calcium Carbonate) 10 litrassa vettä, ja se kuumentettiin $90^\circ C$:seen. Sen jälkeen lietteeseen lisättiin samanaikaisesti ja hitaasti kaupallista 28%:n Na-vesilasia ja $ZnCl_2$:n 5,9%:n vesiliuosta samalla voimakkaasti sekoittaen. Na-vesilasin ja $ZnCl_2$:n välistä suhdetta säädettiin koko ajan tarkasti lietteen pH-arvon pitämiseksi vakiona 9,2-9,4:ssä.

Käytetty Na-vesilasimäärä oli 1429 g (28%) samalla kun käytetty 5,9%:sen $ZnCl_2$ -liuoksen määrä oli 2125 g. 3 tunnin 10 minuutin jälkeen oli koko $ZnCl_2$ -liuosmäärä kulutettu ja lisättiin 10,9%:n H_2SO_4 -liuosta lietteen pH-arvon pitämiseksi vakiona arvossa $pH=9,2-9,4$ lopun reaktioajan. Päällystysreaktio päättyi 5 tunnin 6 minuutin kuluttua kun koko Na-vesilasimäärä oli kulutettu.

..
..

Saatu tuote jäähdytettiin, suodatettiin, pestiin 2 kertaa vedellä ja kuivattiin 100°C:ssa. Sen jälkeen suoritettiin haponkestävyytestit eri pH-arvoissa 4,5-5,5 ja verrattiin käsittelemättömään PCC-näytteeseen. Tulokset koskien 10%:sen tai 20%:sen alunaliuoksen kulutusta 15 min aikana olivat kummallekin kokeelle seuraavat:

pH 5,5:ssä kuluttaa päällystetty PCC-näyte (PCC-46) vain 17,8 ml 10%:n alunaliuosta, kun taas päällystämätön näyte (PCC-0) kuluttaa 125 ml samaa liuosta.

Samat päällystetyt PCC-näytteet kuluttavat samassa pH:ssa (pH=5,5) vain 11,7 ml 20%:n alunaliuosta, kun taas päällystämätön näyte (PCC-0) kuluttaa 53,1 ml samaa liuosta.

pH=5,0:ssa kuluttaa päällystetty näyte (PCC-46) 17,6 ml 20%:n alunaliuosta ja päällystämätön näyte (PCC-0) 107,9 ml samaa liuosta.

pH=4,5:ssä kuluttaa päällystetty PCC-46 25,9 ml 20%:n alunaliuosta, kun taas päällystämättömällä näytteellä PCC-0 ei pystytty saamaan minkäänlaista mittaustulosta, koska tämä näyte reagoi voimakkaasti hapon kanssa, mikä teki tämän alhaisen pH:n saavuttamisen tai säilyttämisen mahdottomaksi.

Edellä esitetyt tulokset osoittavat, että muodostettu SiO_2/Zn -päällyste antaa PCC-hiukkasille hyvän suojan happamia alunaliuoksia vastaan, ja että alunaliuoksen kulutusta voidaan vähentää 80-90% edellä esitettyä suojakerrosta käyttämällä.

Esimerkki 2 (keksintö)

Valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 PCC:n, Na-vesilasin ja ZnCl_2 -liuoksen liete. pH-arvo pidettiin

vakiona samalla tasolla, nimittäin 9,2-9,4. Na-vesilasi-määrä oli 1071 g 28%:n liuosta ja $ZnCl_2$ -määrä oli 1418 g 5,9%:n liuosta. Näitä liuoksia samanaikaisesti sekoittamalla lisättäessä kuumennettiin liete 95°C:seen, mikä lyhensi reaktioaikaa 2 tuntiin 45 minuuttiin. Kun 1 tunti 45 minuuttia oli kulunut ja kaikki $ZnCl_2$ kulutettu, käytettiin lopun reaktioaikaa 10,9%:n H_2SO_4 -liuosta pH:n säätämiseksi 9,2-9,4:ään. Näin saatu tuote käsiteltiin valmiiksi ja happotestattiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1.

10%:n alunaliuosta käyttämällä suoritettut happotestit osoittavat, että myös tämä päällystetty PCC-näyte (PCC-47) kestää hapon vaikutusta pH=5,5:ssä. Kulutettu 10%:sen alunaliuoksen määrä oli 24 ml, kun taas päällystämätön näyte kuluttaa 120 ml samaa liuosta.

Voidaan nähdä, että tässä esimerkissä PCC-hiukkasille tuodut sekä SiO_2 - että Zn-määrät ovat pienempiä kuin esimerkissä 1 valmistetuilla hiukkasilla, mutta kokonaisparannus suhteessa päällystämättömiin hiukkasiin on kuitenkin noin 80%.

Esimerkki 3 (vertailu; vain SiO_2 -päällyste)

Sama liete kuin esimerkissä 1 kuumennettiin 90°C:seen, minkä jälkeen lisättiin hitaasti 1429 g 28%:n Na-vesilasia 9,2-9,4:n vakio-pH:ssa 5 tunnin aikana. pH-säätöön käytettiin 10%:n H_2SO_4 -liuosta. Saatu tuote suodatettiin, pestiin ja kuivattiin.

Tuotteen (PCC-48) haponkestävyydesti osoitti, että pH=5,5:ssä ja 15 minuutin aikana kului 52,3 ml 10%:n alunaliuosta. Tämä on noin 3 kertaa enemmän kuin esimerkin 1 mukaan valmistetulla tuotteella.

Esimerkki 4 (vertailu; vain ZnCl_2 -päällyste)

Lietteeseen, joka sisälsi 2000 g PCC:tä 10 litrassa vettä, lisättiin 2125 g 5,9%:n ZnCl_2 -liuosta. Lietettä sekoitettiin 20 minuuttia huoneenlämmössä, suodatettiin ja kuivattiin.

Saadun tuotteen (PCC 24) haponkestävyydestä pH=5,5:ssä osoittavat, että 10%:n alunaliuosta kuluu 15 minuutissa 64,1 ml, mikä on lähes 3,5 kertaa enemmän kuin esimerkin 1 mukaan valmistetuilla tuotteilla. PCC-hiukkasten käsittely pelkästään ZnCl_2 -liuoksella tai pelkästään Na-vesilasiliuoksella aikaansaa tuotteen, jonka haponkestävyys on noin 3-4 kertaa pienempi kuin esimerkin 1 mukaan saadun tuotteen haponkestävyys.

Esimerkki 5 (vertailu; ensin ZnCl_2 , sitten SiO_2)

PCC-näytteen (PCC-41) pinta käsiteltiin kahdessa vaiheessa. Liete, joka sisälsi 2 kg PCC:tä 10 litrassa vettä, käsiteltiin ensin samalla tavalla kuin esimerkissä 4. Suodatuksen ja pesun jälkeen dispergoitiin PCC-kakku 10 litraan uutta vettä ja kuumennettiin 90°C :seen. Sen jälkeen lietteeseen lisättiin 1429 g 28%:n Na-vesilasia 5 tunnin aikana, jolloin pH-arvo pidettiin vakiona 9,2-9,4:ssä 10,9%:n H_2SO_4 :n avulla. Saatu tuote suodatettiin, pestiin ja kuivattiin. Tuotteen (PCC-41) haponkestävyydestä osoitti, että pH=5,5:ssä ja 15 minuutin aikana kului 51 ml 10%:n alunaliuosta. Tämä on lähes sama tulos kuin esimerkissä 3 saatu, kun taas keksinnön mukaisella päällystetyllä tuotteella on huomattavasti suurempi haponkestävyys.

Esimerkki 6 (vertailu; ensin SiO_2 , sitten ZnCl_2)

PCC-näytteen pinta käsiteltiin kahdessa vaiheessa samalla tavalla kuin esimerkissä 5, mutta sillä erotuksella, että

ensimmäisen vaiheen muodosti käsittely Na-vesilasilla ja toisen vaiheen käsittely ZnCl_2 :lla.

Tuotteen (PCC-37) haponkestävyydestä osoitti, että pH=5,5:ssä ja 15 minuutin aikana kului 101 ml 10%:n alunaliuosta. Tämän tyyppisellä päällysteellä saadaan siten huomattavasti parempi tulos kuin esimerkkien 3 ja 4 mukaisilla päällysteillä. Syyt tähän eivät ole selvillä, mutta oletettavasti ensin tuotu SiO_2 -päällyste estää sen vaihtoreaktion kidehilassa, joka normaalisti tapahtuu sinkki-ioneja lisättäessä, ja lisäksi seuraava sinkki-ionien lisäys tuhoaa ensiksi tuodun SiO_2 -päällysteen. Samanaikaisella ja hitaalla lisäyksellä patenttivaatimusten mukaisilla ehdoilla saadaan sen sijaan edullinen yhteisvaikutus kummankin erityyppisen päällystysaineen välille, joka vaikuttaa sekä kidehilaan että ulkopintaan.

Kuvassa 1 on esitetty haponkestävyys alunankulutuksena ajan funktiona pH=5,5:ssä eri tyyppisille esimerkkien 1-6 mukaisille päällysteille 4%:n PCC-lietteellä. Kuvassa käyrä I edustaa päällystämätöntä PCC-näytettä, käyrä II näytettä, joka on päällystetty 20%:n SiO_2 :lla, käyrä III näytettä, joka on päällystetty 3%:n ZnCl_2 :lla, käyrä IV näytettä, joka ensin on päällystetty 3%:n ZnCl_2 :lla ja sitten 20%:n SiO_2 :lla kahdessa erillisessä vaiheessa, käyrä V näytettä, joka ensin on päällystetty 20%:n SiO_2 :lla ja sitten 3%:n ZnCl_2 :lla kahdessa erillisessä vaiheessa, sekä käyrä VI PCC-näytettä, joka on päällystetty samanaikaisesti 20%:n SiO_2 :lla + 3%:n ZnCl_2 :lla.

Kuvasta käyvät selvästi ilmi keksinnön mukaisen tuotteen ylivoimaiset haponkestävyysominaisuudet.

Esimerkki 7 (keksinnön mukainen valmistus suuressa mittakaavassa)

PCC-liete, joka sisälsi 35 kg päällystämätöntä PCC:tä 150 litrassa vettä, kuumennettiin 94°C:seen voimakkaasti sekoittaen. Sen jälkeen lietteeseen lisättiin hitaasti ja samanaikaisesti 25,4 kg 27,55%:n Na-vesilasia ja 12,7 kg 17,3%:n $ZnCl_2$ -liuosta. Lietteen pH-arvo pidettiin vakiona noin 9,3:ssa. 3 tunnin jälkeen oli kaikki $ZnCl_2$ kulutettu ja 48%:n H_2SO_4 -liuosta käytettiin pitämään päällystysreaktion pH-arvo vakiona. 4 tunnin 55 minuutin kuluttua, kun kaikki Na-vesilasi oli lisätty, jäähdytettiin liete ja se sai seisoa yön yli sekoittamatta. Sen jälkeen poistettiin kirkas liuos PCC-kakun päältä, lisättiin uutta vettä, ja liete dispergoitiin jälleen. Tällainen liuottimen vaihto suoritettiin 2 kertaa, minkä jälkeen valmistettiin päällystetyn PCC:n 20%:n liete. Otettiin pieniä näytteitä, ne kuivattiin ja testattiin AR-testillä (acid resistance). Kulunut 10%:n alunaliuoksen määrä oli 14,5 ml, mikä merkitsee alunankulutuksen vähenemistä noin 88%:lla päällystämättömään PCC-näytteeseen verrattuna (alunankulutus 120 ml).

Esimerkki 8 (keksinnön mukaisen tuotteen käyttö)

Keksinnön mukaisesti päällystetyn PCC-materiaalin lietettä lisättiin paperimassalietteeseen sen vaikutuksen täyteaineena testaamiseksi paperissa, joka on valmistettu hartsi/aluna-liimaustekniikkaa käyttämällä. Paperimassan pH-arvo säädettiin 4,0:aan. Yhden tunnin tuotannon jälkeen oli Ca^{2+} -ionien määrä kierto-vesijärjestelmässä noin 27 ppm, kun taas valmistuksessa käytetty tuorevesi sisälsi 25 ppm Ca^{2+} -ioneja. Tämä osoittaa, että SiO_2/Zn -päällystetty PCC-täyteaine kestää hyvin paperimassan hapanta ympäristöä (pH=4,0). Päällystettyä PCC:tä täyteaineena käyttäen valmistetun paperin laatu oli muuttumaton verrattuna referenssilatuun, joka valmistettiin PCC:tä käyttämättä (TiO_2 ja savi). Havaittiin myös, että PCC:tä sisältävän paperin opasiteetti oli korkeampi kuin käytetyn referenssipaperin opasiteetti.

Edellinen esimerkki osoittaa siten, että PCC-täyteainetta, joka on päällystetty piidioksidi/sinkkiyhdisteellä SiO_2/Zn keksinnön mukaisesti, voidaan edullisesti käyttää paperin täyteaineena paperinvalmistusprosessissa, jossa käytetään hartsi/aluna-liimausmenetelmää.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä happoa kestäväen päällysteen valmistamiseksi kalsiumkarbonaattihiukkasille, t u n n e t t u siitä, että kalsiumkarbonaattihiukkasten lietteeseen lisätään samanaikaisesti sinkkiyhdisteen liuosta ja piidioksidia sisältävän aineen liuosta lämpötilassa 70-95°C, jolloin samalla ylläpidetään pH-arvoa 8-11.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidia sisältävä yhdiste on natriumvesilasi.

3. Patenttivaatimuksien 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sinkkiyhdiste on sinkkikloridi tai sinkkioksidi.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on 85-95°C.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo on 9-10.

6. Happoa kestäväällä päällysteellä varustetut kalsiumkarbonaattihiukkaset, t u n n e t t u siitä, että nämä kalsiumkarbonaattihiukkaset on valmistettu siten, että niiden lietteeseen on lisätty samanaikaisesti sinkkiyhdisteen liuosta ja piidioksidia sisältävän aineen liuosta lämpötilassa 70-95°C ja pH-arvossa 8-11, patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän mukaisesti.

7. Happoa kestäväällä päällysteellä varustettujen kalsiumkarbonaattihiukkasten käyttö täyteaineena paperinvalmistuksessa pH 4,0-7,0:ssa, jolloin nämä hiukkaset on valmistettu siten, että kalsiumkarbonaattihiukkasten lietteeseen on lisätty samanaikaisesti sinkkiyhdisteen liuos-

ta ja piidioksidia sisältävän aineen liuosta lämpötilassa 70-95°C ja pH-arvossa 8-11, patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän mukaisesti.

Patentkrav

1. Förfarande för beredning av en syraresistent beläggning på kalciumkarbonatpartiklar, k ä n n e t e c k - n a t därav, att en uppslamning av kalciumkarbonatpartiklar försättes samtidigt med en lösning av en zinkförening och en lösning av ett kiseldioxidinnehållande ämne vid en temperatur av 70-95°C, varvid ett pH-värde av 8-11 upprätthålles.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att den kiseldioxidinnehållande föreningen är natriumvattenglas.
3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e - t e c k n a t därav, att zinkföreningen är zinkklorid eller zinkoxid.
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e - t e c k n a t därav, att temperaturen är 85-95°C.
5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e - t e c k n a t därav, att pH-värdet är 9-10.
6. Kalciumkarbonatpartiklar med en syraresistent beläggning, k ä n n e t e c k n a d e därav, att nämnda kalciumkarbonatpartiklar är framställda genom att en uppslamning därav samtidigt försättes med en lösning av en zinkförening och en lösning av ett kiseldioxidinnehållande ämne vid en temperatur av 70-95°C och ett pH-värde av 8-11 i enlighet med förfarandet enligt patentkravet 1.
7. Användning av kalciumkarbonatpartiklar med en syraresistent beläggning såsom fyllmedel vid tillverkning av papper vid ett pH av 4,0-7,0, varvid nämnda partiklar är framställda genom att en uppslamning av kalciumkarbonatpartiklar samtidigt försättes med en lösning av en zink-

förening och en lösning av ett kiseldioxidinnehållande ämne vid en temperatur av 70-95°C och ett pH-värde av 8-11 i enlighet med förfarandet enligt patentkravet 1.

FIG. 1

