FI000101892B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 101892 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.09.1998

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 09C 1/28, 1/40, C 01B 33/26
// D 21H 17/68

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 916145

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 27.12.1991

(24) Alkupäivä - Löpdag 27.12.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 29.06.1992

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

28.12.1990 FR 9016421 P

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(73) Haltija - Innehavare

1. **Rhone-Poulenc Chimie**, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Persello, Jacques**, 310 Chemin de Calice, La Boisse, 01120 Montluel, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö erityisesti paperin täyteaineina
Aluminiumsilikatbaserade pigment, förfarande för deras framställning samt deras användning som fyllmedel särskilt för papper

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3915734 (C 09C 1/02), US A 4242251 (C 08J 3/20)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena ovat uudet aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet, jotka ovat pintakemialtaan sellaiset, että niillä on mikromooleina per pintaneliömetri ilmaistuna kationisia paikkoja yli 0,05. Ne valmistetaan käyttämällä menetelmää, jossa käsitellään aluminiumsilikaattisuspensiota, jonka pH-arvo on korkeintaan 8, vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla, seoksen pH nostetaan arvoon 3,5 tai sitä korkeammaksi, erotetaan käsitelty aluminiumsilikaatti tästä seoksesta ja kuivataan saatu aluminiumsilikaatti lopuksi. Keksinnön kohteena on myös näiden pigmenttiaineiden käyttö paperitäyteaineina.

Uppfinningen gäller nya aluminiumsilikatbaserade pigmenter med sådan ytkemi att de som mikromol per ytkvadratmeter har katjoniska platser över 0,05. De framställs enligt ett förfarande i vilket behandlas en aluminiumsilikatsuspension med pH värde högst 8 med en organisk eller oorganisk salt av en minst bivalent metallisk element, pH-värden av blandningen upphöjs till 3,5 eller till ett ännu högre värde, den behandlade aluminiumsilikaten separeras av denna blandning och den åstadkomna aluminiumsilikaten uttorkas till sist. Uppfinningen gäller även användningen av dessa aluminiumsilikatpigmenter som pappersfyllnadsämne.

Aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö erityisesti paperin täyteaineina - Aluminiumsilikatbaserade pigment, förfarande för deras framställning samt deras användning som fyllmedel särskilt för papper

Tämä keksintö liittyy yleisesti ottaen uusiin pintakemialtaan entistä parempiin aluminiumsilikaattipohjaisiin pigmenttiaineisiin, niiden valmistusmenetelmään sekä käyttöön täyteaineina erityisesti papereissa.

Kohteena ovat välillisesti myös tietyt aluminiumsilikaattipohjaiset suspensiot.

Tarkemmin sanoen keksintö koskee aluminiumsilikaattipohjaisia pigmenttiaineita, joiden kemiallinen retentio ja toisaalta adsorptiokyky, erityisesti mitä tulee paperimusteisiin, ovat huomattavan hyvät.

On tunnettua, että aluminiumsilikaatteja voidaan edullisesti käyttää paperinvalmistuksessa, joko massan täyteaineina sanomalehtipaperin tyyppisissä papereissa tai päällystetäyteaineena erikoispapereissa, joiden pinnan laadun tulee olla erityisen hyvä, esimerkiksi värimustesuihkukirjoittimiin tarkoitetuissa papereissa.

Paperimassaan sekoitetut aluminiumsilikaatit parantavat merkittävästi yhtä tai useampaa seuraavista ominaisuuksista: läpikuultamattomuus, valkoisuus, tiheys, huokoisuus, mekaaniset ominaisuudet ja painettavuus.

Joidenkin niin kutsuttujen erikoispapereiden tulee lisäksi olla pinnaltaan erittäin korkealaatuisia. Näin esimerkiksi värimustesuihkukirjoittimiin tarkoitettujen papereiden, joiden on toistettava värit hyvin tarkasti. Tällaiset pinnat voidaan

saada päällystämällä (pinnoitus) paperiarkkeja aluminiumsilikaattipohjaisia päällystysseoksia käyttäen.

On tunnettua, että tällaiset tavoitellut massan tai pinnan ominaisuuksien parantamiset liittyvät käytettävien aluminiumsilikaattien fysikaalisiin rakenteeseen ja muotoon liittyviin ominaisuuksiin. Tällaisia ominaisuuksia ovat ennen kaikkea ominaispinta, huokosten koko ja tilavuus sekä aggregaattien ja agglomeraattien koko, jotka täytyy säätää sopiviksi halutun lopputuloksen mukaan.

Vaikka tähän asti kehitetyt aluminiumsilikaatit sopivat moniin sovelluskohteisiin paperinvalmistuksessa, niillä on kuitenkin tietyt haittapuolensa.

Esimerkiksi nykyisin massan täyteaineina käytettävien aluminiumsilikaattien kemiallinen retentiokyky. Kemiallinen retentio kvantifioi aluminiumsilikaatin adsorboitumista paperin selluloosakuituihin. Tässä patenttihakemuksessa kemiallisella retentiolla tarkoitetaan selluloosakuituihin todella adsorboituneen aluminiumsilikaatin määrän suhdetta massaan käytetyn aluminiumsilikaatin kokonaismäärään. Huono kemiallinen retentio vaikuttaa haitallisesti menetelmän taloudellisuuteen, aiheuttaa saasteongelmia ja ongelmia jätevesien käsittelyssä sekä heikentää paperin lopullisia ominaisuuksia. Lisäksi nykyisin päällystetäyteaineina käytettävien aluminiumsilikaattien laatu ei ole niin hyvä, että musteiden pintatunkeutumista voitaisiin säädellä tarkkaan ja toisaalta että ne adsorboituisivat nopeasti. Nämä ehdot on kuitenkin täytettävä jotta jälki olisi niin sanotusti erittäin tarkka.

Eräs tämä keksinnön kohde ovat siis uudet aluminiumsilikaatit, joiden kemiallinen retentio ja adsorptiokapasiteetti, erityisesti mitä tulee musteisiin, ovat entistä paremmat ja jotka siis sopivat täysin käytettäväksi paperikoostumuksissa.

Eräs keksinnön toinen kohde on menetelmä, jonka avulla tällaisia aluminiumsilikaatteja valmistetaan.

Patentin hakija on havainnut, että jotkin massan täyteaineiden tai paperien päällysteiden täyteaineiden toivottavat ominaisuudet eivät riippuneet vain käytettyjen aluminiumsilikaattien rakenteellisista ominaisuuksista, vaan myös niiden pinnan kemiasta. Erityinen havainto oli, että pintakemian säätelyllä pystyttiin vaikuttamaan edullisesti kemiallisen retention ja adsorptiokyvyn kaltaisiin ominaisuuksiin.

Mainittu havainto on tämän keksinnön perusta.

Aluminiumsilikaatin pintaominaisuuksiin, erityisesti mitä tulee (anionisiin tai kationisiin) pintapaikkoihin (ransk. sites de surface) on nyt pystytty vaikuttamaan niin, että niihin suhteessa alalla aiemmin käytettyihin aluminiumsilikaatteihin, joilla kuitenkin on sama rakenne, on saatu mainitut paremmat ominaisuudet. Olemme myös kehittäneet aluminiumsilikaattien pinnan käsittelemiseen sopivan menetelmän, jonka avulla saadaan yksinkertaisella tavalla keksinnön mukaisia uusia aluminiumsilikaattipohjaisia pigmenttiaineita.

Erityisesti täyteaineiksi sopivat keksinnön mukaiset aluminiumsilikaatit ovat tunnetut siitä, että ne ovat pintakemialtaan sellaiset, että niillä on mikromooleina per pintaneliömetri ($\mu mol/m^2$) ilmaistuna kationisia paikkoja yli 0,05.

Toisaalta keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien valmistusmenetelmä, joka tarkemmin sanoen on menetelmä aluminiumsilikaattipigmenttien pinnan käsittelemiseksi, on tunnettu siitä, että siinä a) käsitellään aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensiota, jonka pH-arvo on korkeintaan 8, vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla, b) sitten tämän käsittelyn jälkeen reaktioseoksen pH nostetaan arvoon 3,5 tai

sitä korkeammaksi, c) tämän jälkeen erotetaan aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet tästä seoksesta ja d) lopuksi kuivataan saadut aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet.

Keksinnön kohteena ovat myös aluminiumsilikaattipigmentit, jotka on saatu tai jotka voidaan saada tätä menetelmää käyttäen.

Keksintö koskee myös aluminiumsilikaattipigmenttisuspensioita, jotka voidaan suoraan valmistaa keksinnön mukaisista aluminiumsilikaattipigmenttiaineista tai edellä kuvattua menetelmää käyttäen; nämä suspensiot ovat huomattavan stabiileja ajan suhteen.

Lopuksi keksinnön kohteena on myös edellä kuvatun kaltaisten tai kuvatun menetelmän mukaisesti valmistettujen aluminiumsilikaattipigmenttien käyttö papereiden täyteaineina.

Muita keksinnön piirteitä, toteutusmuotoja ja etuja tulee esiin seuraavassa kuvauksessa, jonka esimerkit ovat konkreettisia, mutteivät kuitenkaan rajoittavia, vaan kuvaavia.

Kuten jo tuli esiin, keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien huomattavimmat piirteet liittyvät niiden pintakemiaan. Tarkemmin sanoen pintakemian osalta tärkein ominaisuus on pintapaikkojen, erityisesti kationisten paikkojen määrä ja luonne.

Määrää mitataan mikromooleina kationisia paikkoja kohti neliömetriä pigmenttiaineen pintaa.

Käytännössä mittauksessa toimitaan seuraavaan tapaan.

Kationisten paikkojen määrä määritetään molekyylisondina käytettävän anionisen pinta-aktiivisen aineen määränä, joka spesifisen adsorption avulla kiinnittyy aluminiumsilikaattiin. Adsorptio toteutuu vakio-pH-arvossa 6,5 ja aluminiumsilikaattipitoisuuden pinta-alaa kohden (m^2) ollessa sellainen, että suhde

aluminiumsilikaattiin adsorboituneen pinta-aktiivisen aineen pitoisuuden ja tasapainottavan pinta-aktiivisen aineen välillä on yksi. Paikkojen määrä ilmaistaan mikromooleina paikkoja kohti yhtä neliömetriä aluminiumsilikaattia.

Paikkojen määrän mittaamisessa on vähintään kaksi vaihetta. Ensin määritetään likimääräinen paikkojen määrä, myöhemmin täsmällinen paikkojen määrä mittaamalla aluminiumsilikaattiin adsorboituneen pinta-aktiivisen aineen pitoisuuden ja tasapainottavan pinta-aktiivisen aineen suhteen ollessa 1.

1.1 Likimääräinen kationisten paikkojen määrä

Määrä m_1 (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua aluminiumsilikaattipigmenttiä dispergoidaan 50 g:n natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuokseen, 10,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 6,50 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuosta, 0,10 mol/l. Aluminiumsilikaatin massa m_1 määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

m_1= (30/S), jossa S on aluminiumsilikaatin ominaispinta m^2/g BET-menetelmällä määritettynä ja tarkoittaa pintaa, jonka huokoset ovat kooltaan yli 1,3 nm.

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, lämpötila 25 °C. Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan, 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti (pinnalle jäävä, sakan yllä oleva neste) suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella. Saadaan liuos E1 lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:aan kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R1 saadaan lisäämällä 5,000 g natriumdioktyylisulfosukkinaattiliuosta 95,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 10 µmol/g.

Anioninen pinta-aktiivinen aine analysoidaan sameusmittarilla, lisätään 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromi-

din (PB) vesiliuosta, pitoisuus 5 µmol/g. Liuosten E1 ja R1 sameudet mitataan, 550 nmM suhteessa kaadetun PB:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun PB:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_{E1} ja V_{R1} ovat tilavuudet kaadettua PB:tä liuoksissa E1 ja R1.

Aluminiumsilikaattiin adsorboitunut DDS-määrä määritetään seuraavan suhteen avulla:

$$Q_c = [500-(250.V_{E1}/V_{R1})]/30 \quad \text{(mikromoolia/m}^2\text{)}$$

1.2 Kationisten paikkojen täsmällisen määrän määrittäminen

Määrä m (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua aluminiumsilikaattia dispergoidaan 50 g:n natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuokseen, 10,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 6,50 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuosta, 0,10 mol/l.

Aluminiumsilikaatin massa m määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

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

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, 25 °C. Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan nopeudella 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti (pinnalle jäävä neste) suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella.

Saadaan liuos E lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:aan kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R saadaan lisäämällä 5,000 g natriumdioktyylisulfosukkinaattiliuosta 95,00 g:aan kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 10 µmol/g.

Anioninen pinta-aktiivinen aine analysoidaan sameusmittarilla, lisätään 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuosta, pitoisuus 5 µmol/g. Liuosten E ja R sameudet mitataan, 550 nm suhteessa kaadetun PB:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun PB:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_E ja V_R ovat tilavuudet kaadettua PB:tä liuoksissa E ja R.

Kationisten paikkojen määrä (mikromoolia/m²) määritetään seuraavan suhteen mukaan:

$$N_C = [500-(250.V_E/V_R)]/m$$

Tässä tapauksessa, kuten jo tuli esiin, keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien kationisten paikkojen määrä on yli 0,05.

Keksinnön mukaisen erään suositeltavan toteutusmuodon mukaan tämä määrä on vähintään 0,1 ja vielä edullisemmin vähintään 0,2, erityisesti 0,2 - 60.

Keksinnön mukaisilla aluminiumsilikaattipohjaisilla pigmenttiaineilla voi olla myös tietty määrä sen pinnalle jakautuneita anionisia paikkoja. Tämä määrä mitataan mikromooleina anionisia paikkoja kohti pintaneliömetriä.

Käytännössä mittaus suoritetaan seuraavaan tapaan.

Anionisten paikkojen määrä määritetään molekyylisondina käytetyn kationisen polyelektrolyytin määräksi, joka kiinnittyy spesifisen adsorption avulla aluminiumsilikaattiin.

2.1 Likimääräinen anionisten paikkojen määrä

Määrä m_1 (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua aluminiumsilikaattia dispergoidaan 50 g:aan 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuokseen, 5,00 µmol/g.

Suspension pH säädetään arvoon 8,5 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuosta, 0,1000 mol/l.

Aluminiumsilikaattipigmentin massa m_1 määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

m_1= (15/S), jossa S on aluminiumsilikaatin ominaispinta m^2/g BET-menetelmällä määritettynä ja tarkoittaa pintaa, jonka huokoset ovat kooltaan yli 1,3 nm.

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, 25 °C.

Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan, 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella.

Liuos E1 saadaan lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R1 saadaan lisäämällä 5,000 g 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidiliuosta (PB) 95,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 5,00 µmol/g.

Kationinen polyelektrolyytti analysoidaan sameusmittarilla, lisätään natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuosta, pitoisuus 10 µmol/g. Liuosten E1 ja R1 sameudet mitataan, 550 nm suhteessa kaadetun DDS:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun DDS:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_{E1} ja V_{R1} ovat tilavuudet kaadettua DDS:tä liuoksissa E1 ja R1. Aluminiumsilikaattiin adsorboitunut DDS-määrä määritetään seuraavan suhteen avulla:

$$Q_A = [250-(125.V_{E1}/V_{R1})]/15 \quad \text{(mikromoolia/m}^2\text{)}$$

2.2 Anionisten paikkojen täsmällisen määrän määrittäminen

Määrä m (g) etukäteen 120 °C:ssa 4 tuntia kuivattua aluminiumsilikaattia dispergoidaan 50 g:n 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidin (PB) vesiliuokseen, pitoisuus 5,00 µmol/g. Suspension pH säädetään arvoon 8,0 lisäämällä rikkihappo- tai natriumhydroksidiliuoksia, 0,1000 mol/l.

Aluminiumsilikaattipigmenttien massa m määritetään seuraavan suhteen mukaisesti:

$$m = \frac{125}{Q_A.S}$$

Näin muodostunutta suspensiota sekoitetaan, 4 tuntia, 25 °C.

Seuraavaksi suspensio sentrifugoidaan, 7500 kierrosta/minuutti 60 minuutin ajan ja saatava supernatantti suodatetaan 0,22 µm:n mikrohuokossuodattimella.

Saadaan liuos E lisäämällä 10,000 g suodatettua supernatanttia 90,00 g:aan kahdesti tislattua vettä.

Samaan tapaan valmistettava standardiliuos R saadaan lisäämällä 5,000 g 1,5-dimetyyli-1,5-diatsoundekametyleenipolymetobromidiliuosta (PB) 95,00 g:ssa kahdesti tislattua vettä, pitoisuus 5 µmol/g.

Kationinen polyelektrolyytti analysoidaan sameusmittarilla, lisätään natriumdioktyylisulfosukkinaatin (DDS) vesiliuosta, pitoisuus 10 µmol/g. Liuosten E ja R sameudet mitataan, 550 nm suhteessa kaadetun DDS:n määrään. Ekvivalenssipiste määritetään kaadetun DDS:n määränä, joka saa aikaan maksimisameuden. V_E ja V_R ovat tilavuudet kaadettua PB:tä liuoksissa E ja R.

Anionisten paikkojen määrä (mikromoolia/m^2) määritetään seuraavan suhteen mukaan:

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

Tässä tapauksessa, kuten jo tuli esiin, keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattien anionisten paikkojen määrä on 5 - 120 $\mu mol/m^2$, erityisesti 10 - 60 $\mu mol/m^2$.

Toisaalta myös varauspiste nollaa, PZC, voidaan pitää eräänä keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien tunnuspiirteenä.

Nollavarauspiste (PZC) on aluminiumsilikaattisuspension pH-arvo, jossa kiinteän pinnan sähköinen varaus on nolla, olipa seoksen ionivoima mikä tahansa. PZC mittaa pinnan todellisen pH-arvon siinä mielessä, kuinka vähän se sisältää tällaisia ionityyppisiä epäpuhtauksia.

Sähköinen varaus määritetään potentiometrin avulla. Menetelmän periaate perustuu aluminiumsilikaatin pinnalle adsorboituneiden tai siitä desorboituneiden protonien kokonaistaseeseen annetussa pH-arvossa.

Yhtälöillä, jotka kuvaavat operaation kokonaistasetta, voidaan helposti osoittaa, että pinnan sähkövaraus C, suhteessa nollaa vastaavaan vertailupintavarukseen, saadaan yhtälöstä:

$$C = \frac{F \,.\, (H - OH)}{A.M}$$

jossa:
A on kiinteän aineen ominaispinta m^2/g,
M on kiinteän aineen määrä suspensiossa grammoina,
F on Faradayn vakio ja
H tai OH on H^+- tai OH^--ionien ylimäärän muutos pintayksikköä kohden kiinteässä aineessa.

PZC:n kokeellinen mittaaminen suoritetaan seuraavaan tapaan.

Käytetään menetelmää, jota kuvaavat Berube ja de Bruyn, J. Colloid Interface Sc. 1968, 27, 305.

Aluminiumsilikaattipigmenttiaine pestään erittäin resistiivisellä (10 megaohm.cm) deionisoidulla vedellä etukäteen, kuivataan ja suoritetaan kaasujen poisto.

Valmistetaan sarja pHo-arvoltaan 8,5 olevia liuoksia lisäämällä KOH tai HNO3 ja jotka sisältävät satunnaiselektrolyyttiä (KNO3) vaihtelevia pitoisuuksia, 10^{-5} - 10^{-1} moolia/l.

Näihin liuoksiin lisätään annettu määrä aluminiumsilikaattipigmenttiä ja annetaan muodostuneiden suspensioiden pH:n stabiloitua, sekoitetaan 24 tuntia typen alla 25 Celsiusasteen lämpötilassa. Olkoon tämä arvo pH'o.

Muodostetaan standardiliuokset supernatantista, joka on saatu sentrifugoimalla 30 minuuttia nopeudella 10000 kierrosta minuutissa osasta näitä samoja suspensioita. Olkoon supernatanttien pH pH'o.

Seuraavaksi tunnettu tilavuusmäärä näitä suspensioita ja vastaavia standardiliuoksia saatetaan arvoon pHo lisäämällä tarvittava määrä KOH, sitten suspensioiden ja standardiliuosten annetaan stabiloitua 4 tunnin ajan.

Suspensioiden potentiometrinen analyysi suoritetaan pHo:sta lisäämällä typpihappoa, kunnes pHf = 2,0.

On edullista käyttää happolisäyksiä, jotka saavat aikaan 0,2:n pH-yksikön muutoksen. Jokaisen lisäyksen jälkeen pH:n annetaan stabiloitua 1 minuutin ajan.

Olkoon Vh.Nh happoekvivalenttien määrä, jolla päästään pHf:ään.

pHo:sta merkitään lauseke (Vh.Nh - Voh.Noh) suhteessa kaikkien suspensioiden (vähintään 3 ionivahvuutta) ja standardiliuosten lisättyihin pH-arvoihin.

Jokaisella pH-arvolla (0,2:n yksikön välein) erotus muodostuu suspension ja vastaavan standardiliuoksen H^+- tai OH^--kulutuksesta. Tämä tehdään kaikilla ionivahvuuksilla.

Saadaan lauseke (H - OH), joka kuvaa pinnan protonien kulumista. Pintavaraus lasketaan yllä olevasta yhtälöstä.

Sitten merkitään pintavarauskäyrät suhteessa pH-arvoon kaikilla huomioon otettavilla ionivoimilla. PZC on käyrien leikkauspisteessä.

Aluminiumsilikaattipitoisuus säädetään sen ominaispinnan suhteen.

Voidaan käyttää esimerkiksi 2-prosenttisia suspensioita 50 m2/g:n kolmen ionivoiman (0,1, 0,01 ja 0,001 moolia/litra) aluminiumsilikaateille.

Analyysissä käytetään 100 ml suspensiota ja 0,1 moolia kaliumhydroksidia.

Tässä keksinnössä PZC voi siis olla 2-9, erityisesti 3-7.

Kuten edempänä esityksessä tulee selvemmin esiin, keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien pinnan kemian luonteenomaisia piirteitä, erityisesti kationisten paikkojen ja anioniosten paikkojen fraktioita näiden pigmenttiaineiden pinnalla, voidaan muunnella ja säädellä haluttuun tapaan. Siinä käytetään seuraavassa yksityiskohtaisesti selvennettyä valmistusmenetelmää. Tässä voidaan jo tuoda esiin, että keksinnön mukainen menetelmä koostuu pääasiallisesti aluminiumsilikaattipigmenttien seostamisesta (ransk. doper) vähintään kaksiarvoi-

sella metallialkuaineella. Keksinnössä tämä metallinen alkuaine sidotaan kemiallisesti tähän pintaan.

Kemiallinen sitoutuminen on ymmärrettävissä kun ajatellaan aluminiumsilikaattipigmentin käyttäytymistä silloin, kun se on suspensiona vedessä, pH-arvon ollessa esimerkiksi 7. Tällöin ei ole havaittavissa metallisen alkuaineen desorptiota lainkaan tai se on vain häviävän vähäistä johtuen hyvin vähäisistä määristä kemiallisesti sitoutumattomia metallialkuaineita, jotka voivat olla peräisin aluminiumsilikaatista, jonka valmistuspuhtausaste ei ole ollut aivan ensiluokkainen.

On syytä tuoda esiin, että metallialkuaine sitoutuu pigmenttiaineiden pintaan peruuttamattomasti kovalenttistyyppisin vahvoin kemiallisin sidoksin, toisin kuin joissain tähän asti käytetyissä aluminiumsilikaattipigmenteissä, joiden pinnalla voi olla metallialkuainetta suolan muodossa, ei kemiallisesti sitoutuneena tai peruuttamattomasti adsorboituneena.

Keksinnön erään suositeltavan toteutusmuodon mukaan aluminiumsilikaattipigmenteillä suhde [kationisten paikkojen määrä]/[kationisten paikkojen + anionisten paikkojen määrä] sijoittuu alueelle 0,1 - 0,6, erityisesti alueelle 0,1 - 0,4.

Kuvattujen keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattien kemialliseen retentioon ja adsorptiokykyyn vaikuttavien pinnan kemian ominaisuuksien samoin kuin tällaisia aluminiumsilikaattipohjaisia pigmenttiaineita sisältävien suspensioiden stabiilisuuden lisäksi keksinnön mukaisilla aluminiumsilikaattipigmenteillä voi olla myös sellaisia fysikaalisia ominaisuuksia, joiden ansiosta ne sopivat erityisen hyvin käytettäväksi papereiden täyteaineina.

Näitä ominaisuuksia, jotka ovat luonteeltaan rakenteellisia, kuvataan seuraavaksi.

Keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattien ominaispinta BET (ransk. la surface spécifique BET) on yleisesti ottaen 1-300 m^2/g, edullisesti 60-200 m^2/g.

Ominaispinta BET on määritetty Brunauer-Emmett-Tellerin menetelmän (The Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol. 60, p.309) sekä normin NF X11-622 (3.3) mukaisesti.

Keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien öljynimukyky voi olla 10-500 $cm^3/100$ g aluminiumsilikaattia, mittauksissa on käytetty ranskalaista standardia NFT 30-022 (maaliskuu 1953), apuna dibutyyliftalaatti (DBP).

Tarkemmin sanoen öljynimukyky voi olla 100-400 $cm^3/100$ g.

Keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattien huokoisuus puolestaan voi olla 1-10 cm^3/g, erityisesti 2-5 cm^3/g (elohopeahuokoisuusmittari).

Keksinnön mukaiset aluminiumsilikaatit voivat olla peräisin luonnosta, kuten kaoliinit, tai synteettisesti valmistettuja ja luonteeltaan amorfisia tai kiteisiä (zeoliitti). Suositeltavia ovat syntetoidut aluminiumsilikaatit, erityisesti amorfiset aluminiumsilikaatit.

Keksinnön erään erityisen toteutusmuodon mukaan pigmenttiaineet ovat alkaliseen aluminiumsilikaattiin pohjautuvia, erityisesti natriumiin. Jälkimmäisessä tapauksessa voidaan mainita esimerkkituotteina xNa_2O, Al_2O_3, $ySiO_2$, wH_2O, jossa x = 0,1 -2, y = 1,5 - 16 ja w = 0,3 - 4.

Tämän keksinnön erään erityisen suositeltavan toteutusmuodon mukaan aluminiumsilikaattipigmenttiaineet päällystetään ohuella saospiidioksidikerroksella. Keksinnön mukainen aluminiumsilikaattipohjainen pigmenttiaine muodostuu tällöin aluminiumsili-

kaattialustasta (pääfaasi), jonka pinnalla on ohut saospiidioksidikerros (vähäisempi faasi).

Tässä keksinnössä termit aluminiumsilikaattipigmentti tai aluminiumsilikaattipohjainen pigmenttiaine kattavat siis kaksi muunnelmaa, joista muunnelmassa i) pigmenttiaine muodostuu olennaisesti tai yksinomaan aluminiumsilikaatista ja muunnelmassa ii) pigmenttiaine muodostuu aluminiumsilikaattipohjaosasta, jonka on päällystetty ohuella saospiidioksidikerroksella.

Seuraavaksi kuvataan keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttiaineiden valmistusta yksityiskohtaisemmin.

Kuten edellä tuli esiin, menetelmän vaiheissa a) ja b) käsittely kohdistuu olennaisesti pinnan kemiaan, eli käsiteltävien aluminiumsilikaattipigmenttien pinnan kemialliset ominaisuudet muuttuvat käsittelyssä, eivät niiden rakenteelliset tai muotoa koskevat ominaisuudet.

Keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa a) käsitellään siis aluminiumsilikaattipigmenttien suspensioita, tavallisesti vesisuspensioita.

Suspensiot on voitu valmistaa millä tahansa tunnetulla menetelmällä, ja suspension sisältämät aluminiumsilikaatitkin voivat olla tyypiltään mitä tahansa tunnettua tyyppiä, luonnosta saatavia, synteettisiä, amorfisia tai kiteisiä.

Keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien valmistusmenetelmän ensimmäisessä toteutusmuodossa voidaan ensimmäisessä vaiheessa käyttää suspensioita, jotka on saatu yksinkertaisesti sekoittamalla etukäteen valmistettuja aluminiumsilikaattijauheita suspensioksi ja aluminiumsilikaatit voivat siis olla yhtä hyvin amorfisia kuin kiteisiä.

Tavallisesti suspension valmistuksessa pH on 6 - 10 ja lämpötila noin 80 °C, aluminiumsilikaatin kuivapitoisuus noin 10 paino-%.

Mainitut synteettiset aluminiumsilikaatit ovat sinänsä hyvin tunnettuja tuotteita ja ne on helppo valmistaa, kuten esityksen selventämiseksi seuraavaksi selostetaan.

Mainittakoon, että tähän keksintöön erityisen hyvin sopiva aluminiumsilikaattiaineryhmä on Société RHONE-POULENC -yhtiön markkinoima TIXOLEX®.

Ne saadaan tunnettuun tapaan tavallisesti saattamalla reaktioon silikaatti, erityisesti alkalinen silikaatti ja aivan erityisesti natriumsilikaatti, jonkin aluminiumsuolan kuten aluminiumsulfaatin tai jonkin aluminaatin kanssa, jolloin muodostuu saostuneen aluminiumsilikaatin suspensio.

Reaktio voidaan toteuttaa millä menetelmällä tahansa (aluminiumsuolan lisääminen silikaattipohjaosaan, samanaikainen täydellinen tai osittainen aluminiumsuolan ja silikaatin lisääminen vesi- tai silikaattiliuospohjaosaan, kypsyttäminen jne), valinta tehdään ensisijaisesti sen mukaan minkälaiset fysikaaliset ominaisuudet valmistettavalle aluminiumsilikaatille halutaan antaa. Tämä kaikki on hyvin tunnettua.

Saostusvaiheen jälkeen seuraa aluminiumsilikaattien erottaminen reaktioseoksesta millä tahansa tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi suodattamalla tyhjiössä tai puristussuodatusta käyttäen.

Saadaan aluminiumsilikaattikakku, joka tarvittaessa pestään.

Kakku, tai jos se hajotetaan, hienonnussuspensio, kuivataan millä tahansa tunnetulla menetelmällä, erityisesti hyvin hienoa sumutusta käyttäen. Kuivattu tuote hienonnetaan tarvittaessa haluttuun raekokoon.

Aluminiumsilikaattipigmenttisuspensiot, joille keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän ensimmäinen vaihe suoritetaan, on voitu saada muullakin tavoin kuin etukäteen syntetoituja tai luonnon aluminiumsilikaattijauheita suspendoimalla kun käytetään edellä kuvattua ensimmäistä toteutusmuotoa.

Toisessa mahdollisessa keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden valmistusmenetelmän toteutusmuodossa aluminiumsilikaattipigmenttisuspensiot, joille suoritetaan ensimmäinen pintaan vaikuttava käsittely, ovat samanlaisia kuin suspensiot, jotka saadaan kuvatun kaltaista perinteistä saostusaluminiumsilikaatin valmistusmenetelmää käyttämällä; tällainen suspensio voi siis olla joko saostuksen jälkeen ennen suodatusta saatava aluminiumsilikaattisuspensio tai aluminiumsilikaattisuspensio, joka on saatu suodatuskakun hajottamisen jälkeen.

Tässä toisessa toteutusmuodossa keksinnön mukainen aluminiumsilikaattipigmenttien valmistusmenetelmä on itse asiassa samanlainen kuin perinteinen saosaluminiumsilikaatin syntetointimenetelmä, johon on vain yksinkertaisesti lisätty vähintään yhteen sen valmistusvaiheista (saostumisen jälkeen ja/tai suodatuskakun hajottamisvaiheessa) ylimääräinen käsittely, jota hieman jäljempänä kuvataan yksityiskohtaisemmin.

Näin toteutettavat keksinnön mukaista käsittelyä edeltävät tai sen jälkeen suoritetut vaiheet ovat siis täsmälleen niitä perinteisiä ja tunnettuja vaiheita, joita käytetään missä tahansa saosaluminiumsilikaattien valmistusmenetelmässä.

Tässä yhteydessä voidaan vielä kerran huomauttaa, että tällaista menetelmää käyttäen valmistetut keksinnön mukaiset aluminiumsilikaatit eivät eroa samaa menetelmää käyttäen, vain ilman tätä ylimääräistä käsittelyä valmistetuista aluminiumsilikaateista kuin kemiallisilta pinnan ominaisuuksiltaan, eivät fysikaalisilta ominaisuuksiltaan.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia aluminiumsilikaatteja, joilla on halutut strukturaaliset tai morfologiset ominaisuudet, riittää siis, että käytetään perinteistä ja tunnettua saosaluminiumsilikaatin valmistusmenetelmää, jonka tiedetään johtavan aluminiumsilikaatteihin, joilla on halutunlaiset fysikaaliset ominaisuudet, mutta lisätään siihen vielä keksinnön mukainen käsittelyvaihe. Huomattakoon vielä, että tämä toisaalta vielä käsittelemättömän aluminiumsilikaatin fysikaalisten ominaisuuksien ja toisaalta käsitellyn aluminiumsilikaatin vastaavuussääntö koskee myös keksinnön mukaisen aluminiumsilikaattien valmistusmenetelmän ensimmäistä toteutusmuotoa.

Mainittakoon vielä, että kun halutaan valmistaa aluminiumsilikaattipigmenttejä, joissa on ohuella saospiidioksidikerroksella peitetty aluminiumsilikaattialusta, voidaan esimerkiksi vain lisätä saosaluminiumsilikaattisuspensioihin toisaalta jotain happoa (esim. rikkihappoa) ja toisaalta jotain silikaattia (esim. natriumsilikaattia), jolla piidioksidi saostetaan aluminiumsilikaattialustojen pinnoille. Olisi myös mahdollista käyttää alkyylisilikaatin hydrolyysiä mainituissa suspensioissa. Tällaisia menetelmiä kuvataan yksityiskohtaisemmin ranskalaisessa patenttihakemuksessa FR-A-2605011, joka on liitetty tähän patenttihakemukseen.

Keksinnön mukaisesti käsiteltävissä aluminiumsilikaattipigmenttisuspensioissa, jotka on saatu jommankumman esiin tuodun toteutusmuodon mukaan, aluminiumsilikaattipitoisuus voi vaihdella alueella 5-50 paino-%, edullisesti alueella 10-30 paino-%.

Keksinnön mukaisesti suspensioiden pH-arvon tulee olla 8 tai sitä pienempi. Tarvittaessa lähtösuspension pH siis säädetään tähän arvoon happoa lisäämällä.

Edellä kuvattuja aluminiumsilikaattipigmenttisuspensioita käsitellään siis keksinnössä vähintään yhdellä vähintään kaksiar-

voisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla.

Sopivista kaksiarvoisista metallialkuaineista voidaan erityisesti tuoda esiin maa-alkaliset alkuaineet, esimerkiksi magnesium, kalsium, strontium ja barium, harvinaiset maametallit kuten lantaani, cerium ja yttrium, joka tässä luetaan harvinaisiin maametalleihin, ja vielä titaani, zirkonium, rauta, nikkeli, sinkki ja aluminium. Tämä luettelo ei luonnollisestikaan ole mitenkään rajoittava.

Keksinnön mukaisen käsittelyn erään erityisen suositeltavan toteutusmuodon mukaan metallisena alkuaineena käytetään aluminiumia.

Keksinnön mukaan nämä alkuaineet ovat jossain niiden suolamuodossa, orgaanisen tai epäorgaanisen.

Orgaanisista suoloista voidaan erityisesti mainita karboksyyli- tai polykarboksyylihappojen, esimerkiksi etikka-, sitruuna-, viini- tai oksaalihapojen suolat.

Epäorgaanisista suoloista voidaan erityisesti mainita halogenidit ja oksihalogenidit, esimerkiksi kloridit ja oksikloridit, nitraatit, fosfaatit, sulfaatit ja oksisulfaatit.

Huomattakoon myös tässä, ettei suolojen luettelo ole kuin esimerkkinä annettu.

Käytännössä metallien suolat lisätään suspensioihin liuosten, tavallisesti vesiliuosten muodossa. Olisi tietysti mahdollista lisätä ne kiinteässä muodossa, jolloin ne liukenisivat oltuaan kosketuksissa aluminiumsilikaattipigmenttidispersion kanssa. Edullisimmin metallien suolojen liuokset lisätään aluminiumsilikaattisuspensioihin asteittain, yhden tai useamman vaiheen aikana, jotta saavutettaisiin hyvä homogeenisuus.

Aluminiumsilikaattipigmenttisuspensioon lisättävän metallisen alkuaineen määrä voi vaihdella suuresti.

Käytännössä metallialkuaineen määrä voi olla sellainen, että lopullisessa käsitellyssä aluminiumsilikaattipigmentissä tämän aineen pitoisuus on noin 0,01 - 30 paino-%, erityisesti 0,5 - 5 paino-%, aluminiumsilikaatin ominaispinnan mukaan.

Suspensiot ja metallien suolat voidaan sekoittaa toisiinsa lämpötilan ollessa huoneen lämmöstä 100 Celsiusasteeseen, edullisesti yli 60 °C. Sopivimpia lämpötiloja ovat 60 - 80 °C.

Kun metallin suolaa lisätään, seoksen pH pienenee vähitellen.

Kun metallin suolan lisääminen on lopetettu, seoksen pH nostetaan, toisessa vaiheessa siis, arvoon 3,5 tai sitä suuremmaksi.

pH-lisäys toteutetaan lisäämällä reaktioseokseen emäksistä ainetta, esimerkiksi natriumhydroksidi- tai ammoniakkiliuosta.

Tässä toisessa vaiheessa seoksen lämpötila saisi olla sama kuin käsittelyn ensimmäisen vaiheen aikana.

Saattaa olla edullista kypsyttää reaktioseosta ennen tätä toista vaihetta. Kypsytyslämpötila on yleensä sama kuin lämpötila, jossa käsittelyn toinen vaihe (pH-arvon kohottaminen) suoritetaan. Kypsytyksen kesto voi vaihdella muutamasta minuutista muutamaan tuntiin, edullinen aika on 10 minuutista 1 tuntiin.

On mahdollista, joko toisen käsittelyvaiheen tai mainitun kypsyttämisen aikana säätää viimeisen kerran pH, tarkoituksena säätää lopullisen aluminiumsilikaattipigmentin pH-arvo sen lopullisen käyttötarkoituksen mukaisesti.

Keksinnön mukaisessa käsittelyssä käsitelty pigmenttiaine erotetaan reaktioseoksesta mitä tahansa menetelmää käyttäen, esi-

merkiksi suodattamalla tyhjiössä tai puristussuodatusta käyttäen.

Saadaan käsitelty aluminiumsilikaattipigmenttikakku, joka tarvittaessa voidaan pestä, esimerkiksi deionisoidulla vedellä.

Käsiteltyjen aluminiumsilikaattipigmenttien muodostama kakku, tai jos se hajotetaan, käsitelty hienonnussuspensio, kuivataan millä tahansa tunnetulla menetelmällä, erityisesti hyvin hienoa sumutusta käyttäen. Kuivattu tuote hienonnetaan tarvittaessa haluttuun raekokoon.

Kuten jo on mainittu, nämä keksinnön mukaisten aluminiumsilikaattipigmenttien valmistusmenetelmän viimeiset valmistusvaiheet ovat itse asiassa tähänkin asti käytössä olleita vaiheita, joita käytetään missä tahansa saosaluminiumsilikaattien syntetointimenetelmässä.

Keksinnön mukaista syntetointimenetelmää käytettäessä saadaan (kuitenkin) aluminiumsilikaattipigmenttiaineita, joiden pinnan kemia on perusteellisesti erilainen kuin tähän asti valmistetuilla aluminiumsilikaattipigmenttiaineilla. Pigmenttiaineen pinnan seostaminen metallisella alkuaineella muuttaa siis pinnan paikkojen, niin kationisten kuin anionisten, lukumäärää ja luonnetta, mikä näkyy aluminiumsilikaattipigmenttien ominaisuuksien parantumisena ja tulee selvästi esiin jäljempänä annetuista esimerkeistä.

Parametrit, joiden avulla voidaan säädellä eli lisätä tai vähentää keksinnön mukaisten pigmenttiaineiden pinnan kationisten ja anionisten paikkojen lukumäärää ja suhdetta, ovat lähinnä seuraavat: lisättyjen metallialkuaineiden määrä; käsiteltävän aluminiumsilikaattisuspension lähtö-pH, eli pH ennen mahdollista käsittelyä, jonka avulla se saatetaan arvoon 8 tai sitä pienemmäksi käsittelyä varten; käsittelyvalmiin suspension pH sekä

pH-arvo, johon tullaan kun käsitellyn suspension pH nostetaan (menetelmän vaiheessa b).

Lopuksi voidaan tuoda esiin, että aluminiumsilikaattipigmenttisuspensiot (tai lietteet), jotka on saatu käyttämällä joko suoraan keksinnön mukaisia aluminiumsilikaattipigmenttejä suspendoimalla tai käyttämällä keksinnön mukaisia esitettyjä vaiheita a) ja b), ovat itsessään erityisen kiintoisia koostumuksia.

Nämä käsitellyt aluminiumsilikaattipigmenttisuspensiot ovat huomattavan stabiileja ajan suhteen eivätkä ne geeliydy.

Tämä helpottaa suuresti sellaisten aluminiumsilikaattien kuljetusta ja varastointia, jotka aiotaan käyttää suoraan paperin päällysteseoksiin.

Aiemmin alalla, jota kuvaa esimerkiksi FR-patenttihakemus 2628341, aluminiumsilikaattisuspensioiden sedimentoitumis- ja geeliytymistaipumusta on täytynyt estää käyttämällä erilaisia lisäaineita. Tämän keksinnön mukaisesti käsiteltyjä aluminiumsilikaatteja käytettäessä päästään vaikeuksista, jotka tällaiseen lisäaineiden käyttöön liittyvät.

Keksinnön mukaisten suspensioiden stabiiliutta voidaan vielä lisätä suorittamalla hienonnus kosteassa, esimerkiksi kuulamyllyä käyttäen, jolloin aluminiumsilikaattihiukkaset saadaan sopivan kokoisiksi.

Nyt annettavat esimerkit kuvaavat keksintöä. Ensin esitellään kokeet, joiden avulla kvantifioidaan toisaalta aluminiumsilikaattien adsorptiokykyä ja toisaalta niiden kemiallista retentiota.

Musteadsorptiokoe

Laimennetaan satakertaisesti jokaista pääväriä, punaista, keltaista ja sinistä (Hewlett Packard -musteet) pehmeään veteen. Muodostetaan kolme lähtöliuosta, P, K ja S (tai ransk. M, J ja B).

Lisätään 1 g aluminiumsilikaattia 10 ml:aan kaikkia kolmea liuosta ja sekoitetaan, 5 minuuttia, 25 °C.

Seuraavaksi suspensiot sentrifugoidaan nopeudella 7500 kierrosta/minuutti 30 minuutin ajan, ja supernatantit suodatetaan, suodattimessa 0,22 mikronin huokoset.

Adsorption jälkeen liuoksena pysyneet värikonsentraatit analysoidaan spektrofotometrin avulla, kolme aallonpituutta: 548, 360 ja 630. Adsorboituneen väriaineen määrä arvioidaan suhteena:

ads-% = supernatantin piikin pinta-ala/lähtöliuoksen piikin pinta-ala x 100

Piioksidien kemiallinen retentio selluloosassa

Kokeessa mitataan kemiallisesti adsorboituneen aluminiumsilikaatin määrää selluloosassa käyttämällä tapaa, jota kuvaa tarkemmin Unbehend J.E., TAPPI 1977, 60 (7)110-112, muunneltuna aluminiumsilikaattien retention mittaamiseen sopivaksi. Aluminiumsilikaatit täytyy hienontaa niin, että keskimääräiseksi läpimitaksi tulee 5,0 mikronia tai sitä pienempi arvo (mittauksessa Cilas-tyyppinen laite). Mittauksissa käytetään selluloosaa, jonka koostumuksesta 40 % on lehtipuuta, 60 % havupuuta, kationinkulutus 74 mikroekvivalenttia/g selluloosaa.

Suspensio X valmistetaan dispergoimalla 300 g:aan puhdistettua vettä 10 g (tarkasti punnittu) kuivattua selluloosaa, jonka koostumus on 40 % lehtipuuta/60 % havupuuta. Suspensio homo-

genoidaan sekoittamalla, 1600 kierrosta minuutissa, käyttämällä "deflokkuloivaa" turbiinia, 45 minuuttia, 25 °C. Valmistetaan liuos Y liuottamalla 189 g:aan puhdistettua vettä 1 g (tarkasti punnittu) aluminiumsilikaattia, joka on hienonnettu (ζ keskimäärin < 5 µm) ja kuivattu, 12 tuntia 120 °C:ssa.

Liuos Y pannaan sitten suspensioon X, sekoitetaan edelleen, jotta seoksesta tulee täysin homogeeninen. pH säädetään arvoon 6,0 käyttämällä sooda- tai rikkihappoliuosta 0,10 moolia/l.

Liuotetaan 30 minuuttia, 25 °C, ja kaadetaan sitten Jar Mark 4 -tyyppiseen laitteeseen. Suspensiota sekoitetaan 600 kierrosta minuutissa 10 minuutin ajan. Suspensio suodatetaan sitten käyttäen sekoitusta ja tyhjiötä, ja saadaan 100 ml suodosta E.

Samaan tapaan valmistetaan vertailuliuos dispergoimalla 10,0 g selluloosaa 490 g:aan vettä. Tämä suspensio homogenoidaan sekoittaen, 1600 kierrosta minuutissa, "deflokkuloiva" turbiini, 45 minuuttia, 25 °C. pH säädetään arvoon 6,0 käyttämällä sooda- tai rikkihappoliuosta 0,10 mol/l, liuotetaan 30 minuuttia, 25 °C, ja kaadetaan sitten Jar Mark 4 -tyyppiseen laitteeseen. Suspensiota sekoitetaan 600 kierrosta minuutissa 10 minuutin ajan. Suspensio suodatetaan sitten käyttäen sekoitusta ja tyhjiötä, ja saadaan 100 ml suodosta R.

Saadut 100 ml suodosta R pannaan upokkaaseen, jonka massa on m_0, ja joka on etukäteen kalsinoitu 900 °C:ssa 5 tunnin ajan ja jäähdytetty kuivausuunissa. Yhteismassaa voidaan merkitä m_1. Se viedään ilmastoituun uuniin kaiken veden poistamiseksi, 12 tuntia, 120 °C. Olkoon kuivatuksen jälkeen saatava yhteismassa m_2. Se kalsinoidaan, 5 tuntia, 900 °C, ja punnitaan kuivatusuunissa tapahtuvan jäähdyttämisen jälkeen: m_3 on upokkaan + aluminiumsilikaatin paino.

Samat vaiheet suoritetaan suodokselle E. Noin 100 ml suodosta E pannan upokkaaseen, jonka massa on M_0 ja joka on etukäteen kalsinoitu 900 °C:ssa 5 tunnin ajan ja jäähdytetty kuivatusuunissa. Yhteismassa voidaan merkitä M_1. Se viedään ilmastoi-

tuun uuniin kaiken veden poistamiseksi, 12 tuntia, 120 °C. Olkoon kuivatuksen jälkeen saatava yhteismassa M_2. Kalsinoidaan, 5 tuntia, 900 °C, ja punnitaan kuivatusuunissa tapahtuvan jäähdyttämisen jälkeen: M_3 on upokkaan + aluminiumsilikaatin paino.

Suodoksen sisältämien ja selluloosasta tätä menetelmää käyttäen erotettujen epäorgaanisten aineiden painoprosentti voidaan määrittää seuraavasti:

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

Retention määrä, selluloosakuituihin adsorboituneen aluminiumsilikaatin ja lähtöaluminiumsilikaatin suhde, saadaan kaavasta:

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

Esimerkki 1 (vertaileva)

Reaktoriin, jossa on lämpötilan ja pH-arvon säätelymahdollisuus sekä sekoitin (tyyppi Mixel), pannaan 1,80 l natriumsilikaattia, piidioksidipitoisuus 130 g/l ja moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, sekä 21,50 l pehmeää vettä, johtavuus 1 µS/cm. Sekoittimen käynnistämisen jälkeen (350 kierrosta minuutissa) muodostuva pohjaosa kuumennetaan 85 °C:een.

Kun tähän lämpötilaan on päästy, aletaan lisätä rikkihappoa, pitoisuus 80 g/l, vakiovirtausnopeudella 0,16 l/min, niin että pH-arvoksi tulee 9,2.

Seuraavaksi lisätään 50 minuutin aikana samaan aikaan 30,0 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moo-

lisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, virtausnopeus 0,600 l/min, sekä 19,50 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 123,33 g/l. Aluminiumsulfaatin virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,2.

Kun lisäystä on jatkettu 50 minuuttia, lopetetaan aluminiumsulfaatin lisääminen ja lisätään samaan aikaan 6,00 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, virtausnopeus 0,600 l/min, sekä 7,00 l rikkihappoa, 80 g/l. Rikkihapon virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,2. Lisäämisen päätyttyä lopetetaan natriumsilikaatin lisääminen ja jatketaan vielä rikkihapon lisäämistä virtausnopeudella 0,417 l/min kunnes reaktioseoksen pH tasoittuu arvoon 5,0. Seuraavaksi suoritetaan 15 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa.

Kypsytyksen aikana pH pidetään arvossa 5,0 happolisäysten avulla.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadaan aluminiumsilikaatti, jonka natriumsulfaattipitoisuus on alle 1,5 %. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 20 % aluminiumsilikaattia.

Aluminiumsilikaatti kuivataan hienolla sumutuksella. Lopuksi saatu aluminiumsilikaatti hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun aluminiumsilikaatin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Esimerkki 2

10,5 painoprosentilla aluminiumia seostetun aluminiumsilikaatin valmistaminen

10 kg esimerkin 1 mukaisesti saatua 20-prosenttista aluminiumsilikaattilietettä dispergoidaan veteen 10-prosenttiseksi aluminiumsilikaattisuspensioksi. Tämä suspensio kuumennetaan 65 °C:een. Kun lämpötila on saavutettu, lietteen pH säädetään arvoon 5,0 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l. Seuraavaksi lisätään 3,50 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 504,50 g/l, virtausnopeus 0,500 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 8,0. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,5 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 20 minuuttia tässä pH-arvossa.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadan aluminiumsilikaatti, jonka natriumsulfaattipitoisuus on alle 1,5 %. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 35 % aluminiumsilikaattia.

Osa näin saadusta aluminiumsilikaattilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella ja saadaan jauhemaista aluminiumsilikaattia. Lopuksi saatu aluminiumsilikaatti hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm. Näin saadun aluminiumsilikaatin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumaluminaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 8 l/h. Saatavan aluminiumsilikaattilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	35
Keskimääräinen läpimitta, µm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	25
Virtauskynnys, Pa:	5
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 3

9,5 painoprosentilla aluminiumia seostetun aluminiumsilikaatin valmistaminen

Reaktoriin, jossa on lämpötilan ja pH-arvon säätelymahdollisuus sekä sekoitin (tyyppi Mixel), pannaan 1,80 l natriumsilikaattia, piidioksidipitoisuus 130 g/l ja moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5 sekä 21,50 l pehmeää vettä, johtavuus 1 µS/cm. Sekoittimen käynnistämisen jälkeen (350 kierrosta minuutissa) muodostuva pohjaosa kuumennetaan 85 °C:een.

Kun tähän lämpötilaan on päästy, aletaan lisätä rikkihappoa, pitoisuus 80 g/l, vakiovirtausnopeudella 0,16 l/min, niin että pH-arvoksi tulee 9,2.

Seuraavaksi lisätään 50 minuutin aikana samaan aikaan 30,0 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, virtausnopeus 0,600 l/min, sekä 19,50 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 123,33 g/l. Aluminiumsulfaatin virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,2.

Kun lisäystä on jatkettu 50 minuuttia, lopetetaan aluminiumsulfaatin lisääminen ja lisätään samaan aikaan 6,00 l natriumsilikaattia, jonka piidioksidipitoisuus on 130 g/l, moolisuhde SiO_2/Na_2O = 3,5, virtausnopeus 0,600 l/min, sekä 7,00 l rikkihappoa, 80 g/l. Rikkihapon virtausnopeus säädetään sellaiseksi, että reaktioseoksen pH pysyy tasaisesti arvossa 9,2.

Lisäämisen päätyttyä lopetetaan natriumsilikaatin lisääminen ja jatketaan vielä rikkihapon lisäämistä virtausnopeudella 0,417 l/min kunnes reaktioseoksen pH tasoittuu arvoon 5,0. Seuraavaksi suoritetaan 15 minuutin kypsytys tässä pH-arvossa. Kypsytyksen aikana pH pidetään arvossa 5,0 happolisäysten avulla.

Kypsytyksen lopuksi aluminiumsilikaattipigmentille suoritetaan pintakäsittely seuraavaan tapaan.

Kun reaktioseoksen lämpötila on noussut 65 °C:een, lisätään 7,20 l aluminiumsulfaattiliuosta, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ -pitoisuus 504,50 g/l, virtausnopeus 0,320 l/min. Sitten lisätään NaOH, 180 g/l, virtausnopeudella 0,560 l/min näin muodostuneen seoksen pH-arvon saattamiseksi arvoon 8,0. Annetaan kypsyä 60 minuuttia 65 °C:ssa.

Kypsymisen lopuksi reaktioseoksen pH säädetään arvoon 4,2 lisäämällä rikkihappoa, 80 g/l, ja annetaan vielä kypsyä 15 minuuttia.

Kuumennuksen loputtua seos suodatetaan ja saatua kakkua pestään deionisoidulla vedellä kunnes saadaan aluminiumsilikaatti, jonka natriumsulfaattipitoisuus on alle 1,5 %. Sitten kakku hajotetaan ja muodostetaan liete, joka sisältää 35 % aluminiumsilikaattia.

Osa näin saadusta aluminiumsilikaattilietteestä kuivataan hienolla sumutuksella ja saadaan jauhemaista aluminiumsilikaattia. Lopuksi saatu aluminiumsilikaatti hienonnetaan ilmasuihkuhajottimella, niin että päästään keskimääräiseen läpimittaan 3 µm.

Näin saadun aluminiumsilikaatin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on ryhmitelty jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon I.

Lietteen toinen osa hienonnetaan "Netsch"-tyyppisellä kuulamyllyllä, jossa 1,2 l:n astiassa on 960 ml 1,2 mm:n magnesiumalu-

minaattikuulia. Hienontamisnopeus 2500 kierrosta minuutissa, virtausnopeus 8 l/h. Saatavan aluminiumsilikaattilietteen ominaisuudet ovat:

Kuivapitoisuus, painoprosenttia:	35
Keskimääräinen läpimitta, μm:	3,0
Plastinen viskositetti, mPa.s:	20
Virtauskynnys, Pa:	0
Stabiliteetti 4 kk:n kuluttua:	ei lainkaan sedimentoitumista

Esimerkki 5

Vertailun vuoksi on jäljempänä esiin tulevaan taulukkon II on koottu nykyisin käytettävien tavallisten aluminiumsilikaattien ominaisuuksia.

TAULUKKO I

ALUMINIUMSILIKAATTIEN OMINAISUUDET

ALUMINIUM-SILIKAATTI	BET-pinta m^2/g	ÖLJYNIMU-KYKY ml/100 g	HUOKOS-TILAVUUS cm^3/g	N_C $\mu M/m^2$	N_A $\mu M/m^2$	PZC	T_R-%	A_E-%
Esim. 1	130	220	2,10	0,05	16	2,00	10	5
Esim. 2 a)	120	210	1,90	1,50	10	3,20	75	75
Esim. 3 b)	110	210	2,10	1,70	11	3,50	70	85
Esim. 4 c)	80	200	1,90	1,60	11	3,10	65	85

Käsiteltävä suspensio valmistettu käyttäen:

a) suodoskakkua
b) saostuslietettä
c) jauhetta

101892

TAULUKKO II

KAUPAN OLEVIA ALUMINIUMSILIKAATTEJA

ALUMINIUMSILIKAATIT	BET-PINTA m^2/g	N_C $\mu M/m^2$	N_A $\mu M/m^2$	T_R-%	A_E-%
PASILEX 1)	90	0,03	8	7	0
TIXOLEX 34 2)	85	0,05	9	7	0

1) : aluminiumsilikaatin valmistaja Société DEGUSSA

2) : aluminiumsilikaatin valmistaja Société RHONE-POULENC

101892

Patenttivaatimukset

1. Aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että ne ovat pinnan kemialtaan sellaiset, että kationisten paikkojen lukumäärä, ilmaistuna mikromooleina/pintaneliömetri, on yli 0,05.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että kationisten paikkojen lukumäärä on vähintään 0,1 mikromoolia/m^2.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että kationisten paikkojen lukumäärä on 0,2-60 mikromoolia/m^2.

4. Jonkin edellisten patenttivaatimusten mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden nollavarauspiste (PZC) on 2-9.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden nollavarauspiste on 3-7.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että anionisten paikkojen lukumäärä, ilmaistuna mikromooleina/pintaneliömetri, on 5-120.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että anionisten paikkojen lukumäärä on 10-60 mikromoolia/m^2.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niillä suhde [kationisten paikkojen lukumäärä]/[kationisten paikkojen lukumäärä + anionisten paikkojen lukumäärä] on välillä 0,1-0,6, erityisesti välillä 0,1-0,4.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden BET-ominaispinta on 1-300 m^2/g.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden BET-ominaispinta on 60-200 m^2/g.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden öljynimukyky DBP on 10-500 $cm^3/100$ g.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että mainittu öljynimukyky on 100-400 $cm^3/100$ g.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden huokostilavuus on 1-10 cm^3/g.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niiden huokostilavuus on 2-5 cm^3/g.

15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että ne sisältävät vähintään yhtä vähintään kaksiarvoista metallista alkuainetta, joka on kemiallisesti sitoutunut niiden pintaan.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että niissä metallisen alkuaineen pitoisuus on 0,01-30 painoprosenttia.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että mainittu pitoisuus on 0,5-5 painoprosenttia.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 15-17 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että mainittu metallinen alkuaine valitaan ryh-

mästä maa-alkalimetallit, harvinaiset maametallit, yttrium, titaani, zirkonium, rauta, nikkeli, sinkki ja aluminium.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että metallinen alkuaine on aluminium.

20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että kyseessä on synteettinen amorfinen aluminiumsilikaatti.

21. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että ne muodostuvat aluminiumsilikaattitukiaineesta, jota peittää ohut saospiidioksidikerros.

22. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukaisten aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden valmistusmenetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä a) käsitellään aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensiota, jonka pH-arvo on korkeintaan 8, vähintään kaksiarvoisen metallisen alkuaineen orgaanisella tai epäorgaanisella suolalla, b) sitten tämän käsittelyn jälkeen reaktioseoksen pH nostetaan arvoon 3,5 tai sitä korkeammaksi, c) tämän jälkeen erotetaan aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet tästä seoksesta ja d) lopuksi kuivataan saadut aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensio on saatu suspendoimalla etukäteen valmistettu tai luonnon aluminiumsilikaattijauhe ja suorittamalla mahdollisesti vaihe, jossa piidioksidi saostetaan tämän aluminiumsilikaatin pinnalle.

24. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensio on saatu hienontamalla aluminiumsilikaatin saostusreaktiosta

saatava suodoskakku ja suorittamalla mahdollisesti vaihe, jossa piidioksidi saostetaan tämän aluminiumsilikaatin pinnalle.

25. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensio on suspensio, joka on saatu suoraan aluminiumsilikaatin saostusreaktiosta ja suorittamalla mahdollisesti vaihe, jossa piidioksidi saostetaan tämän aluminiumsilikaatin pinnalle.

26. Jonkin patenttivaatimuksen 22-25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu orgaaninen suola valitaan ryhmästä karboksyyli- ja polykarboksyylihappojen suolat ja että mainittu epäorgaaninen suola valitaan ryhmästä halogenidit ja oksihalogenidit, nitraatit, fosfaatit, sulfaatit ja oksisulfaatit.

27. Jonkin patenttivaatimuksen 22-26 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu vähintään kaksiarvoinen metallinen alkuaine valitaan ryhmästä maa-alkalimetallit, harvinaiset maametallit, yttrium, titaani, zirkonium, rauta, nikkeli, sinkki ja aluminium.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että metallinen alkuaine on aluminium.

29. Jonkin patenttivaamuksen 22-28 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu käsittely suoritetaan huoneen lämpötilan ja 100 °C:n välisessä lämpötilassa, edullisesti lämpötilassa 60-80 °C.

30. Jonkin patenttivaatimuksen 22-29 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen b) jälkeen reaktioseos kypsytetään.

31. Jonkin patenttivaatimuksen 22-30 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen b) jälkeen, jota voi seurata kypsytys, reaktioseoksen pH-arvo säädetään lopulliseen aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden pH-arvoon.

32. Aluminiumsilikaattipohjaiset pigmenttiaineet, **tunnetut** siitä, että ne saadaan jossakin patenttivaatimuksessa 22-31 määritellyn menetelmän avulla

33. Aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensio, **tunnettu** siitä, että se sisältää jossakin patenttivaatimuksessa 1-21 ja 32 määriteltyjä aluminiumsilikaattipohjaisia pigmenttiaineita.

34. Aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensio, **tunnettu** siitä, että se on saatu jossakin patenttivaatimuksessa 22-31 määritellyn menetelmän avulla vaiheiden a) ja b) suorittamisen jälkeen ja ennen vaiheen c) suorittamista.

35. Aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspensio, **tunnettu** siitä, että se on saatu jossakin patenttivaatimuksessa 22-31 määritellyn menetelmän avulla vaiheiden a) - c) suorittamisen jälkeen ja ennen vaiheen d) suorittamista.

36. Jossakin patenttivaatimuksessa 1-21 ja 32 määriteltyjen aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden **käyttö** paperin täyteaineena.

37. Jossakin patenttivaatimuksessa 33-35 määritellyn aluminiumsilikaattipohjaisten pigmenttiaineiden suspension **käyttö** paperin päällysteseoksena.

Patentkrav

1. Pigment baserade på aluminiumsilikater, **kännetecknade** av att de har en ytkemi sådan att antalet katjoniska siter, uttryckt som mikromol/m^2 yta, är större än 0,05.

2. Pigment enligt patentkrav 1, **kännetecknade** av att antalet katjoniska siter är minst 0,1 mikromol/m^2.

3. Pigment enligt patentkrav 2, **kännetecknade** av att antalet katjoniska siter är minst 0,2 och 60 mikromol/m^2.

4. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att deras noll-laddningspunkt (PZC) ligger mellan 2 och 9.

5. Pigment enligt patentkrav 4, **kännetecknade** av att deras noll-laddningspunkt ligger mellan 3 och 7.

6. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av antalet anjoniska siter, uttryckt i mikromol/m^2 yta, ligger mellan 5 och 120.

7. Pigment enligt patentkrav 6, **kännetecknade** av att antalet katjoniska siter ligger mellan 10 och 60 mikromol/m^2.

8. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att förhållandet [antalet katjoniska siter]/[antal katjoniska siter + antal anjoniska siter] ligger mellan 0,1 och 0,6, speciellt mellan 0,1 och 0,4.

9. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att de har en BET specifik yta av mellan 1 och 300 m^2/g.

10. Pigment enligt patentkrav 9, **kännetecknade** av att deras BET specifika yta ligger mellan 60 och 200 m^2/g.

11. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att de uppvisar en oljeupptagning DBP som ligger mellan 10 och 500 $cm^3/100$ g.

12. Pigment enligt patentkrav 11, **kännetecknade** av att nämnda oljeupptagning ligger mellan 100 och 400 $m^3/100$ g.

13. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att de uppvisar en porvolym som ligger mellan 1 och 10 cm^3/g.

14. Pigment enligt patentkrav 13, **kännetecknade** av att nämnda porvolym ligger mellan 2 och 5 cm^3/g.

15. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att de innehåller minst ett metalliskt element som är minst divalent, och kemiskt bundet till deras yta.

16. Pigment enligt patentkrav 15, **kännetecknade** av att halten av metalliskt element ligger mellan 0,01 och 30 vikt-%.

17. Pigment enligt patentkrav 16, **kännetecknade** av att nämnda halt ligger mellan 0,5 och 5 vikt-%.

18. Pigment enligt ett av patentkraven 15-17, **kännetecknade** av att nämnda metalliska element är valt bland alkaliska jordartsmetaller, sällsynta jordartsmetaller, yttrium, titan, zirkonium, järn, nickel, zink och aluminium.

19. Pigment enligt patentkrav 18, **kännetecknade** av att det metalliska elementet är aluminium.

20. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att ett syntetiskt amorft aluminiumsilikat är involverat.

21. Pigment enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknade** av att det utgöres av en aluminiumsilikatbärare belagd med ett fint skikt utfälld kiseldioxid.

22. Förfarande för syntes av pigment baserade på aluminiumsilikater särskilt såsom de definieras i något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att det består i a) behandling av

en suspension av pigment baserade på aluminiumsilikater med ett maximalt pH av 8 med ett organiskt eller oorganiskt salt av ett metalliskt element som är åtminstone divalent, b) sedan, efter denna behandling, ökning av pH för reaktionsmediet till ett värde som är större än eller lika med 3,5, c) därefter separation av pigmenten baserade på aluminiumsilikater från nämnda medium, och d) slutlig torkning av de erhållna pigmenten baserade på aluminiumsilikater.

23. Förfarande enligt patentkrav 22, **kännetecknat** av att suspensionen av pigment baserade på aluminiumsilikater har erhållits genom suspendering av ett pulver av naturliga eller försyntetiserade aluminiumsilikater, eventuellt åtföljt av ett steg för utfällning av kiseldioxid på ytan av nämnda aluminiumsilikat.

24. Förfarande enligt patentkrav 22, **kännetecknat** av att suspensionen av pigment baserade på aluminiumsilikater har erhållits genom sönderbrytning av en filterkaka härrörande från en aluminiumsilikatutfällningsreaktion, eventuellt åtföljd av ett steg för utfällning av kiseldioxid på ytan av nämnda aluminiumsilikat.

25. Förfarande enligt patentkrav 22, **kännetecknat** av att suspensionen av pigment baserade på aluminiumsilikater är den suspension vilken direkt erhållits från en aluminiumsilikatutfällningsreaktion, eventuellt åtföljd av ett steg för utfällning av kiseldioxid på ytan av nämnda aluminiumsilikat.

26. Förfarande enligt något av patentkraven 22-25, **kännetecknat** av att nämnda organiska salt är valt bland salter av karboxylsyror och polykarboxylsyror, och att nämnda oorganiska salt är valt bland halogenider, oxihalogenider, nitrater, fosfater, sulfater och oxisulfater.

27. Förfarande enligt något av patentkraven 22-26, **kännetecknat** av att nämnda metalliska element, som är åtminstone divalent, är valt från alkaliska jordartsmetaller, sällsynta jordartsmetaller, yttrium, titan, zirkonium, järn, nickel, zink och aluminium.

28. Förfarande enligt patentkrav 27, **kännetecknat** av att det metalliska elementet är aluminium.

29. Förfarande enligt något av patentkraven 22-28, **kännetecknat** av att nämnda behandling genomföres vid en temperatur av mellan rumstemperatur och 100 °C, företrädesvis vid en temperatur av mellan 60 och 80 °C.

30. Förfarande enligt något av patentkraven 22-29, **kännetecknat** av att efter steg b) reaktionsmediet undergår åldring.

31. Förfarande enligt något av patentkraven 22-30, **kännetecknat** av att efter steg b), eventuellt följt av åldring, pH-värdet för reaktionsmediet justeras till det slutliga pH-värdet för pigmenten baserade på aluminiumsilikater.

32. Pigment baserade på aluminiumsilikater, **kännetecknade** av att de erhållas genom ett förfarande såsom definieras i något av patentkraven 22-31.

33. Suspension av pigment baserade på aluminiumsilikater, **kännetecknad** av att den innehåller pigment baserade på aluminiumsilikater såsom definieras i något av patentkraven 1-21 och 32.

34. Suspension av pigment baserade på aluminiumsilikater, **kännetecknad** av att den erhållits efter genomförande av stegen a) och b) och före genomförande av steg c) av ett förfarande såsom definieras i något av patentkraven 22-31.

35. Suspension av pigment baserade på aluminiumsilikater, **kännetecknad** av att den erhållits efter genomförande av stegen a) till c) och före genomförande av steg d) av ett förfarande såsom definieras i något av patentkraven 22-31.

36. **Användning** av pigment baserade på aluminiumsilikater såsom definieras i något av patentkraven 1-21 och 32, som pappersfyllmedel.

37. **Användning** av en suspension av pigment baserade på aluminiumsilikater såsom definieras i något av patentkraven 33-35, som pappersbestrykningssmet.