

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 145306 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 967/79  
(22) Indleveringsdag 8. mar. 1979  
(24) Løbedag 4. sep. 1973  
(41) Alm. tilgængelig 8. mar. 1979  
(44) Fremlagt 25. okt. 1982  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. 4862/73  
(30) Prioritet 6. sep. 1972, 286655, US

(51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 09 C 1/30  
C 01 B 33/193  
C 01 B 33/26

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

(72) Opfinder Satish Kumar Wason, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af amorfe udfældede kiselsyrepigmenter indeholdende aluminium, zink eller jordalkalimetaller.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter indeholdende aluminium, zink eller jordalkalimetaller, der er egnede til brug i tandplejemidler, og som har stor slibeevne, et lavt vådkagefugtighedsindhold forinden tørring og kontrollerbart brydningsforhold, ved syrning af en vandig opløsning af et alkalimetalsilicat med en vandig opløsning af en syre.

Som fagmanden ved, kan man fremstille findelte, amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter og visse zeolitiske aluminosilicater ved syrningen af en vandig silicatopløsning med en syre eller et salt af denne, såsom aluminiumsulfat. Sådanne produkter kan fås i handelen, idet de f.eks. sælges under navnet "Zeo", "Zeolex" og "Arogen" af J.M. Huber Corporation. Særlige eksempler på disse produkter såvel

UK 145306 B

som fremgangsmåder til deres fremstilling er omtalt i beskrivelsen til U.S. patenterne nr. 2.739.073, 2.843.346 og 3.582.379.

Fra beskrivelsen til amerikansk patent nr. 3.503.707 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af kiselsyrepigmenter, ved hvilken en vandig opløsning af alkalimetalsilicat syrnes med kuldioxid i to trin, idet der i første trin syrnes med en vis hastighed af tilførslen af kuldioxid, indtil forholdet mellem siliciumdioxid og alkalimetal når en værdi på 4,2-7, og i andet trin syrnes med en anden hastighed af tilførslen af kuldioxid, indtil nævnte forhold er større end 10, og der indskydes en ældningspause mellem de to trin. De derved fremstillede kiselsyrepigmenter egner sig især som fyldstoffer i syntetisk kautsjuk. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen adskiller sig fra denne kendte fremgangsmåde ved en samtidig tilsætning af syre og natriumsilicat til en reaktionsblanding og ved, at tidspunktet for afbrydelsen er et andet, nemlig på det punkt, hvor udfældningen netop er begyndt, medens dette tidspunkt ved den kendte fremgangsmåde ligger, når forholdet mellem siliciumdioxid og natriumdioxid i reaktionsblandingen er nået fra 4,2 til 7. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fås et produkt, der er egnet som polermiddel i tandplejemidler.

Medens naturen eller egenskaberne af den ovenfor omtalte, udfældede kiselsyre (undertiden her benævnt kiselsyreforbindelser) og silicatpigmenterne til dels afhænger af silicatopløsningens kemi, specielt  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forholdet hos silicatet, såvel som de anvendte reaktionsbetingelser (udfældnings-pH-værdi etc.), var sådanne pigmenter forud for den omhandlede opfindelse kendetegnet ved følgende egenskaber: høj struktur, højt vådkagesfugtighedsindhold, høj olieabsorption, lavt rilleslid, stort overfladeareal og lav pakningsvægt. I denne henseende, til dels på grund af egenskaberne, såsom stor olieabsorption, stort overfladeareal etc., er pigmenterne i høj grad og med held anvendt som forstærkningspigmenter i kautsjuk, i malinger, ved fremstilling af papir, som fugtighedskonditioneringsmidler og lignende.

Imidlertid og i al almindelighed er det høje vådkagesfugtighedsindhold ufordelagtigt derved, at tørrings- og filtreringstiderne for-

øges og således forøger fremstillingsomkostningerne ved det endelige produkt. F.eks. er i den sædvanlige fremstilling af kiselsyre-pigmenter som defineret ovenfor vådkagesfugtighedsindholdet hos produktet (efter filtrering af den udfældede reaktionsmasse) omtrent 82%. Dette betyder, at der kun kan udvindes 18 dele tørt pigment af 100 dele våd kage.

Fremdeles gør den lave slibeevne og det høje brydningsforhold hos kendte kiselsyre- og silicatpigmenter dem uegnede til mange formål. For eksempel er det kendt, at sædvanlige, syntetiske, udfældede kiselsyreforbindelser er uegnede som polerings- og slibemidler i tandpastakompositioner. Se tysk patent nr. 974.958, fransk patent nr. 1.130.627, britisk patent nr. 995.351, schweizisk patent nr. 280.671 og U.S. patent nr. 3.250.680. I denne henseende er det angivet i U.S. patent nr. 3.538.230, at kendte amorfe kiselsyreforbindelser, såsom udfældede kiselsyreforbindelser, pyrogene kiselsyreforbindelser og aerogeler er utilstrækkelige til brug i tandplejemidler, fordi de ikke har nogen væsentlig renseevne over for menneskets tænder på grund af deres oprindelige ringe partikelstørrelse og på grund af den lethed, med hvilken de nedbrydes til små partikelstørrelser, hvilket giver en ringe renseevne.

Desuden kan man ikke anvende sædvanlige kiselsyreforbindelser og amorft udfældede aluminosilicater, såsom "Zeolex" og "Aerogen" i en klar geltandpasta på grund af deres høje brydningsforhold (1,55) og på grund af, at de mangler de nødvendige slibe- og poleringsegenskaber, når de sættes til tandpastabasis-kompositionen. En klar geltandpasta indeholder en stor mængde slibe- og poleringsmiddel i tandpastakompositionen. Slibe- og poleringsmidlets vigtigste funktion er at fjerne stænk, madrester og bakteriebelægninger fra tandoverfladen. Ideelt bør et poleringsmiddel frembringe en maksimal reneevne ved et acceptabelt slidniveau og må kunne forenes i stor mængde på 15-50% med andre tandpastakompositionsbestanddele. På den måde er de kendte kiselsyreforbindelser og aluminosilicater uegnede til klare geltandpastaer (såsom produktet, der sælges under handelsnavnet "Close Up" af Lever Brothers), fordi de ikke kan sættes i stor mængde på 15% og derover til en typisk tandpastakomposition. På grund af deres store olie-

absorption, store sorptionsegenskaber og det store brydningsforhold (1,55) tykner de kendte, udfældede pigmenter tandplejekompositionen og giver basispastaen en ikke ønskelig uklarhed, der resulterer i et uacceptabelt produkt. Som et resumé af det ovenfor anførte kan man ikke anvende udfældede kiselsyreforbindelser og silicater i sædvanlige og klare geltandplejekompositioner på grund af, at sådanne produkter giver en uacceptabel tandpastakonsistens og ikke har de acceptable slibe- og poleringsegenskaber, der behøves i tandplejekompositioner.

I korthed omhandler opfindelsen en ny og særlig fremgangsmåde til fremstilling af udfældede kiselsyreforbindelser og silicater, der har lav struktur, lavt våkagesfugtighedsindhold, stor slibeevne, lavt overfladeareal, lav olieabsorption, lavt brydningsforhold og høj pakningsvægt. På grund af sådanne egenskaber kan de forbedrede pigmenter med fordel og effekt anvendes som et slibe- og poleringsmiddel i tandplejekompositioner. Desuden kan de nye produkter med fordel bruges ved yderligere anvendelser, såsom ved fremstillingen af molekylarsigter, som udglatnings- og strukturingsmidler, som fyldstoffer og bærestoffer og som viskositetskontrolmidler.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at syren blandes med et adduktmateriale af gruppen bestående af de vandopløselige salte af aluminium, zink og alkaliske jordartmetaller, hvorhos syringen afbrydes på det punkt, hvor der netop begynder en udfældning af pigmentet, og den vandige reaktionsmasse ældes i en tid, der er tilstrækkelig til, at man opnår en ligevægtstilstand hos reaktionsdeltagerne i reaktionsmassen, hvorefter syretilsætningen fortsættes, idet man samtidig tilsætter et alkalimetalsilicat, indtil udfældningen af pigmentet er fuldstændig, og det udfældede pigment fraskilles, tørres og findeles.

Som kort angivet ovenfor giver de udfældede pigmenter, der er fremstillet ifølge opfindelsen, materialer med lave fremstillingsomkostninger, bedre pakningsegenskaber og en særlig balance mellem fysiske

og kemiske egenskaber i sammenligning med de på sædvanlig måde fremstillede, udfældede kiselsyreforbindelser. De er særligt anvendelige som slibe- og poleringsmidler i tandplejekompositioner, udviser et lavt vådkagesfugtighedsindhold eller en højere mængde faste stoffer og har et højt rilleslid og en lav olieabsorption.

Opfindelsen vil bedre forstås ved hjælp af følgende detaljerede beskrivelse og de ledsagende tegninger, som udgør en del af beskrivelsen, og hvor

fig. 1 er et diagram, der viser virkningen af det molære silicatforhold på overfladearealet hos pigmenter, der er fremstillet ifølge opfindelsen, og hos dem, der er fremstillet ved den tidligere kendte teknik, og

fig. 2 er et diagram, der viser virkningen af det molære silicatforhold på vådkagesfugtighedsindholdet hos pigmenter, der er fremstillet ifølge opfindelsen, og hos dem, der er fremstillet ved tidligere kendt teknik.

Som ovenfor kort omtalt forbliver det resulterende reaktionsmedium klart, når der tilsættes en syre til en opløsning af et alkalisilicat indtil det punkt, hvor der opstår en ringe uklarhed (kaldet opalescenspunktet). Når syretilsætningen fortsættes, begynder kiselsyren eller kiselsyrepigmentet at udskilles, indtil hele silicatopløsningen er udfældet. Ved de sædvanligt anvendte fremgangsmåder indstiller man reaktionsmassens pH-værdi til et område fra ca. 5,5 til 6,5, og massen filtreres, vaskes og tørres.

Ifølge opfindelsen har man opdaget, at hvis syretilsætningen afbrydes i en passende tid ved den første fremkomst af opalescens, får det fremkomne pigment en særlig kombination af fysiske og kemiske egenskaber såvel som forbedrede oparbejdningsfordele. Mere specielt og som kort angivet ovenfor udviser de nye kiselsyrepigmenter, der er fremstillet ifølge opfindelsen, en lavere vådkagesfugtighed (eller et højere indhold af faste stoffer), hvilket tillader en større tørrings- og filtreringshastighed. Fremdeles har

man fundet, at de nye pigmenter har en lav struktur, relativt lave overfladearealer, en lav olieabsorption, en høj pakningsvægt og et stort rilleslid. På grund af disse egenskaber er de nye pigmenter særlig egnede og tilpassede som et slibe- og poleringsmiddel i tandpastakompositioner. Andre egenskaber består i kontrolleret partikelstørrelse, bedre dispersion og forbedrede befugtnings- og viskositetsegenskaber.

Det skal bemærkes, at som anvendt her skal begrebet "struktur" omfatte og defineres som evnen hos et kiselsyre- eller silicatmateriale til at holde på vandet i den våde kage. Når kisel-syrer eller silicater som de tidligere omtalte på sædvanlig måde udfældede kiselsyreforbindelser har et højt indhold af vand, f.eks. omkring 70-85%, er de kendte som og skal omtales som højstruktur-kiselsyreforbindelser. Materialer, der indeholder mindre end 70% og fortrinsvis omkring ca. 50-70% vand i den våde kage, omtales som lavstrukturkiselsyreforbindelser.

Idet man nu går over til mere specielle enkeltheder ved opfindelsens udførelse, sætter man først en opløsning af alkalisilicatet til reaktionsbeholderen, og opløsningen opvarmes til en temperatur fra ca. 38 til 93°C, fortrinsvis af størrelsen fra 60 til 80°C. I almindelighed, og medmindre andet udtrykkelig er angivet her, er reaktionstemperaturer og -hastigheder såvel som koncentrationen af reaktionsdeltagerne, d.v.s. silicatopløsningen og syren, de samme som ved de tidligere omtalte kendte fremgangsmåder til fremstilling af udfældede kiselsyrepigmenter. I almindelighed har man ved opfindelsens praktiske gennemførelse fundet, at man får særlig fordelagtige resultater, hvis silicatopløsningens koncentration er fra ca. 0,1 til ca. 0,25 kg/liter. Syrningsmidlet, d.v.s. syren, såsom svovlsyre, og addukt materialet sættes derpå til reaktionsbeholderen, indtil der indtræder en let uklarhed (d.v.s. opalescenspunktet). På dette tidspunkt standser man syretilsætningen, og reaktionsmassen ældes i en tid på fra ca. 10 minutter til 1 time. Som det senere skal forklares mere detaljeret, har man fundet, at idet tidspunktet, til hvilket syretilsætningen afbrydes, er kritisk, er ældningstiden i almindelighed dikteret af oparbejdningsøkonomien. F.eks., selv om reaktionsmassen skal ældes i mindst 10 minutter, for at man

opnår den tidligere omtalte, særlige kombination af egenskaber, har man fundet, at en ældning i en tid, der er længere end 2 timer, faktisk ikke giver nogen særlig fordel. Derfor har ældningstiden fra et økonomisk standpunkt fortrinsvis en længde på ca. 10-15 minutter.

Ifølge opfindelsen har man fundet, at man får et mere homogent produkt, når fra ca. halvdelen til to tredjedele af hele silicatmængden til at begynde med sættes til reaktionsbeholderen, og den tilbageblevne silicatmængde tilsættes samtidig med syren på en sådan måde, at reaktionen udføres ved en i det væsentlige konstant pH-værdi, fortrinsvis på ca. 8,5-10,5. Efter at pigmentet er udfældet, reduceres det fremkomne slams pH-værdi til fra ca. 5,5 til 7,0 ved tilsætning af et syreoverskud.

Brydningsforholdet hos det udfældede pigment kontrolleres ved tilsætning af adduktmaterialer (såsom aluminium, magnesium og lignende), så man får et slibe- eller poleringsmiddel til en klar, gennemskinnelig eller gennemsigtig tandpastakomposition.

Som det vil ses af det ovenfor angivne, omfatter udgangsmaterialerne eller de anvendte reaktionsdeltagere ved den omhandlede opfindelse alkalisilicater, en syre og et vandopløseligt metalsalt. Som anvendt her omfatter udtrykket alkalisilicater alle de almindelige former for alkalisilicater som f.eks. metasilicater, disilicater og vandglas. Vandopløselige kaliumsilicater og natriumsilicater er særlig fordelagtige. På grund af deres relativt lave pris foretrækker man natriumsilicater. Hvis de anvendes, er natriumsilicater effektive i enhver forbindelse, hvor det molære forhold  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  er fra ca. 1 til 4. I denne henseende er kommercielt tilgængelige natriumsilicatopløsninger mere eller mindre polymeriserede i afhængighed af deres  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forhold. F.eks. vides det, at natriummetasilicatopløsningen (molært forhold 1/1) er af overvejende monomer karakter, medens vandglas (molært forhold 3,3/1) både har monomer og polymer karakter. Når  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forholdet hos natriumsilicat forøges, forøges også forholdet mellem polymere og monomere af silicatanionerne. Selv om natriumsilicater, der har et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forhold fra 1 til 4, kan anvendes, har man fundet, at man får særlig fordelagtige resultater ved  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forhold i området fra ca. 2,0 til 2,7.

Medens syren fortrinsvis er en stærk mineralsk syre, såsom svovlsyre, salpetersyre og saltsyre, må det forstås, at andre syrer, herunder organiske syrer som f.eks. eddikesyre, myresyre eller kulsyre, kan anvendes. Adduktmaterialiet, der anvendes til kontrollering af brydningsforholdet af det udfældede produkt, kan omfatte metaller, såsom aluminium, magnesium, zink og calcium. Imidlertid anvendes addukten fortrinsvis i form af et vandopløseligt salt af det metal, der bør være foreneligt med syren, der anvendes til udfældningen. F.eks. er aluminiumsalte, der er anvendelige ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, de vandopløselige salte af aluminium og stærke syrer, såsom aluminiumsulfat, aluminiumchlorid, aluminiumnitrat og ammoniakalun. Mængden af addukten eller det anvendte metal kan variere i afhængighed af det særligt ønskede brydningsforhold. Som vist i følgende eksempler vil et overskud af addukten (såsom  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) forøge brydningsforholdet til et niveau over det, der kræves til klare tandplejekompositioner (d.v.s. 1,475). Imidlertid kan brydningsforhold over 1,475 være særlig egnede til mange anvendelser, og hovedsagen ligger i opdagelsen af, at anvendelsen af addukten tjener til at kontrollere denne egenskab. Syrningsmidlet tilsættes fortrinsvis som en fortyndet opløsning. Foretrukne resultater kan fås, hvis den sure opløsning er på ca. 10-25 vægt% syre, baseret på hele opløsningens vægt. Imidlertid varierer dette i afhængighed af den særligt anvendte syre etc.

De følgende eksempler tjener til at belyse fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

#### Eksempel 1

Ved dette forsøg blandede man i forvejen 100 volumen svovlsyre af koncentrationen 11,4% med 3 volumen 0,138 kg/liter aluminiumsulfatopløsning. Denne syre-aluminiumsulfat-blanding anvendtes til udfældning af aluminosilicatet med kontrolleret brydningsforhold. Man satte 155 liter 0,124 kg/liter silicatopløsning med  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molært forhold på 2,6 til reaktionsbeholderen under omrøring, og silicatopløsningen opvarmedes til  $80^\circ\text{C}$ . Man satte den blandede syre-aluminiumsulfat-opløsning til reaktionsbeholderen med en hastighed på 3,8 liter pr. minut, indtil der var opnået en pH-værdi

på  $10,1 \pm 0,1$ . Ved denne pH-værdi begyndte netop udfældningen af aluminiumsilicatmiceller. Syre-aluminiumsulfat-tilsætningen blev afbrudt, og reaktionsmediet ældedes i 15 minutter. Man fandt, at ældnings- eller modningstrinet var vigtigt for opnåelse af et homogent produkt, og for at aluminosilicatmicellerne kunne nå en ligevægtstilstand. Efter ældningsperioden tilsattes både syre-aluminium- og silicatopløsningerne samtidig med en hastighed på henholdsvis 3,8 og 6,3 liter pr. minut. Der lukkedes for silicattilsætningen efter 25 minutter. Man fortsatte med tilsætningen af den blandede syre-aluminiumsulfat-opløsning, og chargen var færdig ved en pH-værdi på 5,5. Man filtrerede, vaskede, tørrede og formalede på sædvanlig måde. Ved en serie af forsøg fandt man, at der kunne fremstilles en række produkter ved, at man indførte mere end ét ældningstrin ved fremstillingen, og ved, at man opretholdt udfældningens pH-værdi i det væsentlige konstant og i området på ca. 7-10.

#### Eksempel 2

Man udførte et kontrolforsøg under anvendelse af udfældningsmåden ifølge eksempel 1, men uden at man anvendte ældning.

#### Eksempel 3

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 1, idet man dog varierede syre/aluminiumsulfat-forholdet ved blanding af 100 dele svovlsyre af koncentrationen 11,4% med 11,4 dele af en opløsning med 0,138 kg/liter aluminiumsulfat.

#### Eksempel 4

Man udførte et kontrolforsøg, som ved fremgangsmåden ifølge eksempel 3, men uden at anvende ældningstrinet.

#### Eksempel 5

Man gentog eksempel 1 under anvendelse af syre-aluminiumsulfat-blanding med 100 dele syre til 5 dele aluminiumsulfat.

Eksempel 6

Man udførte et kontrolforsøg som ved fremgangsmåden ifølge eksempel 5, men uden at anvende ældningstrinet.

Eksempel 7

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 1, idet dog syren og aluminiumsulfatet forud var blandet i forholdet 100:7,0.

Eksempel 8

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 1, men tilsatte kun syre indtil ældningstrinet. Efter ældningsperioden tilsatte man syre, silicat og aluminiumsulfat samtidigt til reaktionsbeholderen. Både silicat- og aluminiumsulfattilsætningen blev afbrudt efter 25 minutter. Man fortsatte med syretilsætning, indtil man fik den endelige pH-værdi på 5,5.

Eksempel 9

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 8, idet dog natriumsilicatet indeholdt 3% natriumsulfat. Virkningen af natriumsulfatet var, at det endelige produkt var stærkere slibende end det, der var fremstillet ifølge eksempel 7.

Eksempel 10

Man gentog fremgangsmåden ifølge eksempel 1, idet dog syre-aluminiumsulfatet i forvejen var blandet i forholdet 100:2,5.

Følgende tabel resumerer de opnåede data ifølge eksemplerne 1-10. Af det følgende ser man, at man kan fremstille silicatpigmenter med kontrolleret brydningsforhold og slibeevne ifølge den omhandlede opfindelse.

Tabel 1

Eks.	Beskrivelse	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% WCM	(m <sup>2</sup> /g) Overfla- deareal	Olieab- sorp. (cm <sup>3</sup> /100 g)	Rille- slid	Bryd- nings- forhold
1	SAS* via ældning	0,69	60	106	90	15,0	1,450
2	Kontrol - in- gen ældning	0,69	79	161	203	2,7	1,446
3	SAS via ældning	2,12	58	295	99	15,9	1,464
4	Kontrol- in- gen ældning	2,12	76	250	203	3,6	1,464
5	SAS via æld- ning	0,90	56	198	85	17,1	1,451
6	Kontrol- in- gen ældning	0,90	79	232	219	2,3	1,451
7	SAS via ældning	1,20	58	246	90	5,3	1,454
8	SAS via ældning	0,70	58	202	99	9,0	1,448
9	SAS via ældning	0,73	55	111	80	59,5	1,437
10	SAS via ældning	---	56	87	74	11,5	1,450

\* SAS er natriumaluminosilicat.

Af de ovenangivne data ser man, at den nye fremgangsmåde giver aluminosilicater med lavere struktur, lavere vådkagesfugtighed, lavere olieabsorption og højere rilleslibning end de på sædvanlig måde udfældede aluminosilicater. Man bemærker, at kontrolforsøgene ifølge eksempel 2, 4 og 6 udviser høj olieabsorption og lavt rilleslid, og de kan altså ikke anvendes i klare geltandpastaer, da de giver

uacceptable slibeegenskaber og tykner tandpastaens basis, selv ved mindre mængder op til kun 8%. I almindelighed behøver man brydningsforhold fra ca. 1,445-1,475 til fremstilling af klare, kosmetiske geltandplejemidler.

#### Eksempel 11

Ved en forsøgsserie gentog man de almindelige fremgangsmåder ifølge eksempel 1-10, idet dog salpetersyre, saltsyre, eddikesyre og myresyre blev anvendt i stedet for svovlsyren. Resultaterne var i det væsentlige de samme som i eksempel 1-10.

#### Eksempel 12

Ved en serie yderligere forsøg gentog man fremgangsmåderne ifølge eksempel 1-11, idet dog udfældnings-pH-værdien varieredes i området fra ca. 5,5 til 11,0, ældningstiden varieredes fra ca. 5 minutter til 1 time, og  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforholdet hos silicatopløsningen varieredes i området fra 1 til 4. Resultaterne var i det væsentlige de samme, undtagen for så vidt angår de variationer, der er vist på fig. 1 og 2.

#### Eksempel 13

Man gentog de almindelige fremgangsmåder ifølge eksempel 1-12, idet dog kaliumsilicat anvendtes i stedet for natriumsilicatet. Resultaterne var i det væsentlige de samme som i eksempel 1-12.

#### Eksempel 14

19 liter natriumsilicatopløsning med et molforhold  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  på 2,6 og med en koncentration på 0,15 kg/liter blev sat til en reaktor. Opløsningen blev opvarmet til  $79^\circ\text{C}$ .

Syrningsmidlet blev fremstillet ved at forblende en opløsning af 11,4% svovlsyre med en  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  opløsning med 0,28 kg/liter. Svovlsyren og magniumsulfatopløsningen blev forblandet i forholdet 100:5,4. For hver 100 rumfangsdele 11,4% svovlsyreopløsning blev der tilsat 5,4 rumfangsdele magniumsulfatopløsning. Dette syrningsmiddel blev anvendt til at udfælde et produkt indeholdende magnesium.

Det blandede syrningsmiddel blev sat til reaktoren med en hastighed af 453 ml/min., indtil opalescenspunktet fremkom. Dette varede ca. 8 min. På dette tidspunkt blev reaktionsmassen ældet i 15 min. Efter ældningsperioden blev natriumsilicatopløsning og syrningsmiddel tilsat samtidigt. Tilsætningshastigheden for silicat var 756 ml/min. og for syrningsmiddel 453 ml/min. Silicattilsætningen blev afbrudt efter 25 min., men syrningsmidlet blev tilsat indtil en endelig pH-værdi på 5,5. Reaktionsopslæmningen blev fremstillet ved 93°C i 15 min. Opslæmningen blev filtreret, vasket for at fjerne resterende natriumsulfat, tørret og formalet på sædvanlig måde. Data er opsummeret i tabel 2.

#### Eksempel 15

Eksempel 14 blev gentaget med den forskel, at syrningsmidlet blev fremstillet ved forblanding af 100 dele 11,4% svovlsyre og 5,4 dele  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  opløsning med 0,32 kg/liter.

Dataene for produktet indeholdende zinkaddukt er opsummeret i tabel 2.

Tabel 2

Egenskaber af produkter i

	<u>Eksempel 14</u>	<u>Eksempel 15</u>
Addukt	Mg	Zn
Overfladeareal	119	131
Olieabsorption	87	83
% WCM	65	62
Brydningsindeks	1,454	1,451

Af det ovenanførte ser man, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver et nyt produkt, der har en særlig kombination af fysiske og kemiske egenskaber. Disse omfatter således lav absorption, d.v.s. af en størrelsesorden mindre end  $125 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ , vådkagesfugtighedsindhold under 70%, overfladearealer i et område af ca. 100 - 300, pakningsvægte større end 0,19 kg/liter og et rilleslid større end

5 (mg trådtab). Man har også opnået forbedrede og meget vigtige oparbejdningsfordele. I tilfælde af pigmentfremstilling til en særlig anvendelse kan udfældnings-pH-værdien og det endelige slams pH-værdi afpasses herefter. Det vil også let forstås af en fagmand, at man ikke behøver et særligt udstyr ved den her beskrevne fremgangsmåde. I denne henseende bør reaktionsbeholderen imidlertid være udstyret med opvarmningsmidler, såsom en dampkappe, så man kan opretholde den ønskede reaktionstemperatur, og den bør have adækvate omrøringsindretninger til frembringelse af en stærk bevægelse af væskemassen, så man undgår zoner af høj koncentration af de tilførte reaktionsdeltagere. Det er ønskeligt, at man bringer reaktionsdeltagerne sammen, så man får en uafbrudt reaktion af hele det tilførte materiale i hele den udstrækning, som er mulig, da en sådan fremmer ensartetheden af de fremkomne produkter. Der kan også forefindes lagerbeholdere (for reaktionsdeltagerne), som er forbundet med reaktionsbeholderen gennem ledninger, der er udstyret med strømningskontrollerende apparater. Reaktionsbeholderen kan være udstyret med en afgangsledning, der fører til et filter, som kan være af sædvanlig konstruktion. Som ovenfor angivet vaskes og tørres den filtrerede masse.

Hvis pigmenterne fremstillet ifølge opfindelsen anvendes i tandpastakompositioner, kan tandplejemidlet indeholde befugtningsmidler og bindemidler, så man får et tandplejemiddel med en glat struktur og god flydeevne. Glycerin, sorbitol, majssirup, glucose og lignende kan anvendes som bærere. Eksempler på bindemidler er gummitragant, natriumcarboxymethylcellulose og lignende. De ovenfor angivne stoffer såvel som den særlige sammensætning af tandpastaen er velkendte for fagmanden og er f.eks. angivet i US patenterne nr. 2.994.642 og 3.538.230 og talrige andre publikationer.

P a t e n t k r a v.

-----  
Fremgangsmåde til fremstilling af amorfe, udfældede kiselsyrepigmenter indeholdende aluminium, zink eller jordalkalimetaller, der er eg-

nede til brug i tandplejemidler, og som har stor slibeevne, et lavt vådkagesfugtighedsindhold forinden tørring og kontrollerbart brydningsforhold, ved syrning af en vandig opløsning af et alkalimetalsilicat med en vandig opløsning af syre, k e n d e t e g n e t ved, at syren blandes med et adduktmateriale af gruppen bestående af de vandopløselige salte af aluminium, zink og alkaliske jordartmetaller, hvorhos syrningen afbrydes på det punkt, hvor der netop begynder en udfældning af pigmentet, og den vandige reaktionsmasse ældes i en tid, der er tilstrækkelig til, at man opnår en ligevægtstilstand hos reaktionsdeltagerne i reaktionsmassen, hvorefter syretilsætningen fortsættes, idet man samtidig tilsætter et alkalimetalsilicat, indtil udfældningen af pigmentet er fuldstændig, og det udfældede pigment fraskilles, tørres og findeles.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3503707.

