

(19) DANMARK

(11)

DK 175708 B1



(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: C 01 B 33/193 A 61 K 9/18

(21) Patentansøgning nr: PA 1989 02405

(22) Indleveringsdag: 1989-05-18

(24) Løbedag: 1989-05-18

(41) Alm. tilgængelig: 1989-11-20

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 2005-01-24

(30) Prioritet: 1988-05-19 FR 8806731

(73) Patenthaver: Rhone-Poulenc Chimie, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, Frankrig

(72) Opfinder: Jean-Luc Ponchon, 5Bis, rue Corlevet, 69290 Craaponne, Frankrig
Lionel Rabute, 43, rue Hector Berlioz, 69009 Lyon, Frankrig

(74) Fuldmægtig: Zacco Denmark A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark

(54) Benævnelse: Absorberende udfældet silicium samt sammensætninger baseret på et sådant silicium

(57) Sammendrag:

Absorberende udfældet siliciumoxid med karakteristika: a)
BET overflade mindst 170 m²/g, olieoptagelse 220-300
ml/100 g., volumenvægt i sammentrykket tilstand mindst
0,29; partikel-mediandiameter 80-150 nm, og index for
granulometrisk dispergering på højst 0,70, fremstilles
ved tørring af en (filter)kage fra udfældningsreaktionen,
som udviser et glødetab på højst 77%, hvilket kan ind-
reguleres gennem tilblanding af allerede tørret SiO₂.

Siliciumoxidet bruges bl.a. til absorption af olier, så-
som vitaminer i olieform, til dannelse af fritflydende
partikelformede præparater.

Den foreliggende opfindelse angår et absorberende udfældet silicium samt sammensætninger baseret på et sådant silicium.

5 Det er velkendt at emballere væsker på et bærestof af silicium. Denne emballering har til formål at omdanne en væske, der ikke eller kun vanskeligt lader sig håndtere, til et flydende pulver, som let lader sig opbevare, f.eks. i en sæk, og som også bekvemt lader sig dispergere og lader sig godt blande med andre faste fint fordelte bestanddele.

10 De således opnåede sammensætninger: væske absorberet på et bærestof af silicium vil i den efterfølgende tekst blive betegnet som emballerede eller behandlede sammensætninger.

15 Disse sammensætninger bør udvise et højt indhold af aktivt materiale såvel som en høj volumenvægt. De bør let kunne håndteres, hvilket indbefatter en god flydeevne og en lav støvdannelse. Disse forskellige krav er undertiden modstridende. Disse egenskaber er naturligvis i snæver afhængighed af arten af det som bærestof anvendte silicium.

20 I US-A-3 445 189 beskrives anvendelse af et silicium som bærestof for væsker, hvilket silicium har en specifik overflade på fra 100 til 250m²/g og en olieoptagelse på over 200 ml/100g.

25 Det første formål med opfindelsen er tilvejebringelsen af et absorberende silicium med forbedret kvalitet.

Det andet formål med opfindelsen er fremstilling af en behandlet sammensætning med høj volumenvægt, med forbedret flydeevne og med reduceret støvdannelse.

30

Til dette formål udviser det udfældede silicium ifølge opfindelsen følgende

karakteristika:

- BET overflade på mindst 170 m²/g;
- olieoptagelse (DOP) på mellem 220 og 300 ml/100 g;

5

- volumenvægt i sammenrystet tilstand mindst 0,29;
- middelpartikeldiameter på mellem 80 og 150 µm;
- index for granulometrisk dispergering på højst 0,70.

- 10 Man har kunnet konstatere, at siliciummet ifølge opfindelsen takket være det ovenfor nævnte samlede system og karakteristika udgjorde et bærestof, som var særligt velegnet for væsker.

- 15 Den foreliggende opfindelse angår naturligvis ligeledes en behandlet sammensætning baseret på en væske adsorberet på det bærestof, som omfatter udfældet silicium som ovenfor defineret.

- 20 Andre karakteristika og fordele knyttet til opfindelsen vil bedre kunne forstås ved læsningen af beskrivelsen og af de konkrete, men dog ikke begrænsende, eksempler, som bringes i det følgende.

- 25 Det tidligere definerede silicium udviser sine særligt interessante egenskaber takket være kombinationen af karakteristika, som vil blive mere præcist undersøgt i det efterfølgende.

25

Dette silicium udviser først og fremmest en BET overflade på mindst 170 m²/g, mere specifikt på mindst 210 m²/g. Denne BET overflade kan mere specifikt ganske særligt befinde sig mellem 170 og 400 m²/g eller mellem 210 og 400 m²/g.

30

BET overfladen bestemmes i overensstemmelse med metoden begrebet af

BRUNAUER-EMMET-TELLER i The Journal of the American Chemical Society, bind 60, side 309, februar 1938 og ifølge fransk standard NF T45007 (5.11).

- 5 Et andet karakteristikum for silicium ifølge opfindelsen er dets olieoptagelse. Denne optagelse af olie (DOP) bestemt ifølge den franske standard NFT 30-022 (marts 1953), idet man gør brug af dioctylphthalat, befinder sig mellem 220 og 300 ml/100 g, især mellem 220 og 280, ganske særligt mellem 240 og 280 ml/100 g.
- 10 Volumenvægten er på mindst 0,29. Det drejer sig her om volumenvægten ved fyldning i sammenrystet tilstand (DRT) i overensstemmelse med den franske standard AFNOR nr. 030100. Volumenvægten kan mere specifikt være mellem 0,29 og 0,4, især mellem 0,29 og 0,36.
- 15 Kornstørrelsen er endelig ligeledes et vigtigt karakteristikum for silicium ifølge opfindelsen.
- Denne kornstørrelsesfordeling er en sådan størrelse, at middeldiameteren af partiklerne d_{50} befinder sig mellem 80 og 150 μm , mere specifikt mellem 90 og 130 μm .
- 20 Denne kornstørrelsesfordeling bestemmes ved tilbageholdelse på sigte i tør tilstand i overensstemmelse med den franske standard NF X11.507.
- 25 Kornstørrelsesfordelingen for siliciummet ifølge opfindelsen er i øvrigt snæver. Dette kan udtrykkes ved et index for dispergering (I.D.) på højst 0,70, mere specifikt på højst 0,6. Dette index svarer til forholdet $(d_{84} - d_{16})/2d_{50}$, i hvilke d_n er den diameter, for hvilket man opnår $n\%$ partikler med størrelse
- 30 mindre end denne værdi for diameteren.

Silicium kan ifølge særlige udførelsesformer for opfindelsen udvise supplerende karakteristika.

5 Silicium ifølge opfindelsen har i almindelighed et pH på mellem 4 og 8, især mellem 5,5 og 7. Dette pH er den værdi, således som den bestemmes ifølge den franske standard NFT-45007 (5,5).

10 I øvrigt har silicium ifølge opfindelsen et glødetab på højst 13% beregnet på produktet, som det foreligger, og på højst 6% på det tørre produkt [fransk standard NFT 45007 (5,3)].

15 Silicium kan udfældes ved enhver kendt fremgangsmåde, såsom ved reaktion mellem et silikat og et syrebringende middel, f.eks. en uorganisk syre af typen kulsyrer, svovlsyre eller saltsyre. Man kan således anvende fremgangsmåder med tilsætning af syrer på en bundpåfyldning af silikat eller med samtidig total eller partiel tilsættelse af syrer og af silikat på en bundsats af vand i nærvær af saltet af eller ikke i nærvær deraf eller af opløsningen af silikatet.

20 Man kan ligeledes med fordel fortsætte med en efterbehandling, dvs. at indføre en opløsning af silikat og/eller af syrer i reaktionsmediet efter en første udfældning.

25 Efter filtrering af reaktionsblandingen genvinder man en filterkage, som man eventuelt vasker. Kagen nedbrydes derpå i almindelighed for at blive tørret.

30 Under nedbrydningen og eventuelt i ethvert forudgående behandlingstrin i fremgangsmåden til fremstilling af siliciummet, er det interessant at sætte en aluminiumforbindelse til kagen eller til reaktionsmediet, hvilken aluminiumforbindelse gør suspensionen mindre viskøs og lettere at pumpe. Man kan i denne henseende henvise til det franske patentskrift nr. 2 536 380.

Man skal fortrinsvis arbejde under sådanne forhold, at kagen især i nedbrudt tilstand før tørringen udviser et glødetab på højst 77%, fortrinsvis på højst 75%.

5

Det skal bemærkes, at man kan opnå denne værdi for glødningstab ved tilsætning af silicium til kagen især under dennes nedbrydning og inden tørring deraf.

- 10 Tørring af kagen til opnåelse af slutproduktet kan foretages ved ethvert i sig selv kendt middel, f.eks. ved forstøvning og her især med et turbineforstøvningsapparat.

- 15 Siliciumet ifølge opfindelsen egner sig særlig godt til behandling af væsker og således til fremstillingen af emballerede eller behandlede sammensætninger.

- 20 Et meget stort antal væsker kan således anbringes på bærestoffet. Man kan som eksempler nævne organiske syrer; de overfladeaktive midler, der anvendes som detergenter af den anioniske type, såsom sulfonaterne eller af den ikke ioniske type såsom alkoholerne eller phenolerne; vulkanisationsacceleratorer og antioxidanter bestemt for gummiindustrien.

- 25 Man kan også mere specifikt nævne de væsker, der er egnede til anvendelse som komplementerende næringsstoffer til mennesker og til dyr.

Man kan mere specifikt nævnte vitaminer og inden for denne kategori vitaminerne A, B, C, D, E og K.

- 30 Inden for gruppen af B-vitaminer kan man særligt nævnte cholin og derivater deraf såsom cholinhydrochlorid.

Absorptionen af væsken gennem bærestoffet af silicium foregår på en i sig selv kendt måde, f.eks. ved forstøvning af væsken på siliciummet i et blandeapparat.

- 5 Mængden af absorberet væske vil være en funktion af den tilstræbte anvendelse. Siliciumet ifølge opfindelsen gør det muligt at opnå sammensætninger med et indhold af væske, som kan overskride 50 vægt-%, især op til 70 vægt-%, og som f.eks. ligger på mellem 50 og 60 vægt-%.

- 10 I almindelighed tilfører siliciummet ifølge opfindelsen de behandlede sammensætninger en høj densitet, en særdeles god flydeevne og en reduceret støvdannelse.

- 15 Som eksempel kan DRT for sammensætningerne, når det drejer sig om det særlige tilfælde, hvor sammensætningerne er baseret på vitaminer, især på vitamin E og på cholinhydrochlorid, være på mindst 0,60, især på mindst 0,65 endog på mindst 0,70.

- 20 Sammensætningernes skråningsvinkel (målt i overensstemmelse med den franske standard NFT 20-221) er på højst 32 °C.

Index for støvdannelse under disse samme betingelser er mindre end 2, endog mindre end 1.

- 25 Denne måling af støvdannelsen foregår med det apparatur, som er beskrevet i fransk patentansøgning nr. 8703159, hvis samlede indhold er inkorporeret her.

- 30 Apparatet er koblet til et system med konstant mikro-strømstyrke, som omdanner variationen af modstanden i den fotoelektriske celle til spænding, der overføres grafisk i form af en top på et opskrivende apparat opdelt fra 1 til

100 mV. Værdien udtrykt i mV af toppen udgør index for støvdannelse (IP).

Til sammenligning udviser sammensætninger af den samme type; men på bærestoffer af silicium ifølge den kendte teknik, en IP-værdi på mindst 3.

5

De med vitaminer behandlede sammensætninger udviser fortrinsvis en dispergeringsgrad som oven for defineret på højst 0,55.

I det følgende er vist et antal konkrete eksempler.

10

EKSEMPEL 1

Dette eksempel angår fremstillingen af et absorberende silicium ifølge opfindelsen.

15

Man sætter svovlsyre til en ansats af natriumsilikat i forhold 3,5 ved en temperatur på 70 °C. pH af den dannede væske af silicium reguleres til værdien 5. Væsken filtreres derpå, og den opnåede fugtige kage vaskes og nedbrydes derpå.

20

Under nedbrydningen tilsættes silicium, som forinden er blevet tørret, således at man opnår en nedbrudt kage, der udviser et glødningstab på 75%. pH reguleres derpå til 6,0.

25 Den nedbrudte kage tørres ved forstøvning. Man opnår et silicium, der udviser de nedenfor viste karakteristika:

pH 6,7	DOP 250 ml/100 g
DRT 0,32	BET 270 m ² /g
30 D ₅₀ 105 µm	ID 0,5

EKSEMPEL 2

Man anvender det i eksempel 1 opnåede silicium som bærestof for vitamin E.

- 5 Påføringen af vitaminet på bærestoffet foregår i en V-formet blander på 7 liter, der drejer sig med 20 omdrejninger per minut og med en indre aksel, der drejer sig med 1900 omdrejninger per minut, som er forsynet med plader, gennem hvilke vitaminet forstøves og på hvilke er anbragt knive til findeling.
- 10 Man tilsætter den samlede mængde af det ovenfor beskrevne silicium til blandingen, hvorpå man forstøver vitaminet og siliciummet. Man blander i 15 minutter, hvorpå man homogeniserer i yderligere 2 minutter.

- Vitaminet inkorporeres ved en temperatur på 70 °C og med en konstant tilførselshastighed på 100 ml/minut.
- 15

I slutblandingen er vægtandelene 46% SiO₂ og 54% d,1-alpha-tocopherolacetat.

- 20 Man opnår en sammensætning, der udviser følgende karakteristika:

DRT 0,70	Skråningsvinkel
d ₅₀ 90 µm	IP ≤ 1
ID 0,55	

25

EKSEMPEL 3

Dette eksempel beskriver fremstilling af et andet absorberende silicium ifølge opfindelsen.

30

Man går frem analogt med eksempel 1. Ved afslutningen af reaktionen fort-

sættes dog med en kompletterende behandling, idet der indføres en opløsning af natriumsilikat og af svovlsyre i reaktionsblandingen.

5 Man vasker og nedbryder kagen, og man tilsætter silicium, der forinden er blevet tørret, således at man opnår et glødningstab af den nedbrudte kage på 74%. Man tilsætter ligeledes natriumaluminat (4000 ppm beregnet efter vægt i forhold til den vandfri silicium) til kagen, hvilket gør suspensionen af det nedbrudte materiale lettere at pumpe. pH reguleres til 6, og suspensionen tørres analogt med eksempel 1.

10

Det opnåede silicium har de nedenfor anførte karakteristika:

pH 7,0	ID 0,5	d ₅₀ 100 µm
DRT 0,34	DOP 240 ml/100 g	BET 220 m ² /g

15

EKSEMPEL 4

Man fortsætter med at placere på bærelaget analogt med eksempel 2, idet man dog anvender cholinhydrochlorid på siliciummet fra eksempel 3.

20

Mængdeforholdene i slutsammensætningen er som følger: 60 vægtdele af en vandig opløsning af cholinhydrochlorid med styrken 70%, 40 vægtdele silicium, 0,3 vægtdele additiv (magnesiumstearat).

25 Sammensætningen udviser følgende karakteristika:

DRT 0,77	IP 1,6
Skråningsvinkel 31°	ID 0,5
d ₅₀ 90 µm	

30

EKSEMPEL 5 (sammenligningseksempel)

Man anvender som bærestof et silicium, der forhandles af firmaet RHONE-POULENC under handelsmærket Tix-O-Sil 38A, og som udviser følgende karakteristika:

5

pH 7	ID > 0,7
DRT 0,22	DOP 340 ml/100 g
d ₅₀ 60 µm	BET 330 m ² /g

- 10 Man fremstiller en sammensætning baseret på vitamin E under de samme betingelser som i eksempel 2, og som udviser følgende karakteristika:

DRT 0,50	Skråningsvinkel 41°
d ₅₀ 80 µm	IP > 5

- 15 ID > 0,7

Man konstaterer, at dette sammensætning i forhold til eksempel 1 har en dårligere flydeevne, og at det er meget mere støvdannende.

PATENTKRAV

1. Udfældet silicium, **kendetegnet ved** at det udviser følgende karakteristika:
- 5 - BET overflade på mindst 170 m²/g;
 - olieoptagelse (DOP) mellem 220 og 300 ml/100 g;
 - volumenvægt i sammenrystet tilstand på mindst 0,29;
 - middelpartikeldiameter på mellem 80 og 150 µm,
 - index for granulometrisk dispergering på højst 0,70.
- 10 2. Silicium ifølge krav 1, **kendetegnet ved** at dets BET overflade er mindst 210 m²/g, og mere specifikt er mellem 210 og 400 m²/g.
- 15 3. Silicium ifølge krav 1 eller 2, **kendetegnet ved** at dets olieoptagelse er mellem 220 og 280 ml/100 g.
4. Silicium ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, **kendetegnet ved** at dets pH er mellem 4 og 8.
- 20 5. Emballeret sammensætning, **kendetegnet ved** at det omfatter en væske absorberet på et bærestof omfattende et udfældet silicium udvisende følgende karakteristika:
- 25 - BET overflade på mindst 170 m²/g;
 - olieoptagelse (DOP) mellem 220 og 300 ml/100 g;
 - volumenvægt i sammenrystet tilstand på mindst 0,29;
 - middelpartikeldiameter på mellem 80 og 150 µm;
 - index for granulometrisk dispergering på højst 0,70.
- 30 6. Sammensætning ifølge krav 5, **kendetegnet ved** at siliciummet udviser en BET overflade på mindst 210 m²/g, og mere specifikt på mellem 210 og 400

m²/g.

7. Sammensætning ifølge krav 5 eller 6, **kendetegnet ved** at siliciummet udviser en olieoptagelse på mellem 220 og 280 ml/100 g.
- 5
8. Sammensætning ifølge ethvert af kravene 5-7, **kendetegnet ved** at siliciummet udviser et pH mellem 4 og 8.
9. Sammensætning ifølge ethvert af kravene 5-8, **kendetegnet ved** at den
- 10 indgående væske er et vitamin.
10. Sammensætning ifølge krav 9, **kendetegnet ved** at den indgående væske er valgt blandt vitaminerne A, B, C, D, E og K.
- 15 11. Sammensætning ifølge krav 9 eller 10, **kendetegnet ved** at den indgående væske er cholinhydrochlorid.
12. Sammensætning ifølge ethvert af kravene 9-11, **kendetegnet ved** at den udviser en volumenvægt i sammentrykket tilstand på mindst 0,60, især på
- 20 mindst 0,65.
13. Sammensætning ifølge ethvert af kravene 9-12, **kendetegnet ved** at den udviser en skråningsvinkel på højst 32°.
- 25 14. Fremgangsmåde til fremstilling af et silicium af typen ifølge ethvert af kravene 1-4, **kendetegnet ved** at omfatte reaktion mellem et silikat og et syrebringende middel, hvorved der opnås en reaktionsblanding; filtrering af blandingen, hvorved der opnås en filterkage; tørring af kagen, der inden tørring udviser et glødetab på højst 77%, hvilken tørring eventuelt indledes med en
- 30 nedbrydning.