



FI000093823B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT 93823
(44) Patentti myönnetty
Patent meddelat 12 06 1995
(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6
C 01B 33/193 // C 08K 7/18
(21) Patentihakemus - Patentansökning 902170
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 30.04.90
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag 30.04.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 03.11.90
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.02.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
02.05.89 FR 8905812 P

(71) Hakija - Sökande

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Chevallier, Yvonick, 19, allée des Géraniums, 69150 Décines, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Piidioksidi, joka on pallosten muodossa, sen valmistusmenetelmä ja sen käyttäminen elastomeerien vahvistamiseen
Kiseldioxid i form av små bollar, dess framställningsförfarande och användning för förstärkning av elastomerer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 18866 (C 09C 1/30)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee piidioksidia, joka on pallosten muodossa ja jonka BET pinta on välillä 60 - 130 m²/g, tiheys vaihtelee välillä 0,28 - 0,37 ja huokosten kokonaistilavuus on välillä 1,6 - 3,3 cm³/g. Tätä piidioksidia voidaan käyttää erikoisesti elastomeerien vahvistukseen.

Uppfinningen avser en kiseldioxid som är i form av små bollar och har en yta BET mellan 60 - 130 m²/g och densitet som varierar mellan 0,28 - 0,37 och total porvolym mellan 1,6 - 3,3 cm³/g. Denna kiseldioxid är speciellt användbar för förstärkning av elastomerer.

Piidioksidi, joka on pallosten muodossa, sen valmistusmenetelmä ja sen käyttäminen elastomeerien vahvistamiseen

- 5 Esillä oleva keksintö koskee uutta saostettua piidioksidia, sen valmistusmenetelmää ja sen käyttämistä elastomeerien vahvistamiseen. Saostettua piidioksidia voidaan tunnetusti käyttää vahvistavana täyteaineena elastomeereissä.
- 10 Mutta kuten jokaista vahvistavaa täyteainetta sitä on voitava käsitellä ja yhdistää helposti seokseen.

Piidioksidi on tavallisesti jauheen muodossa. Mutta jauhemuoto ei ole sopiva, mikäli se aiheuttaa voimakasta pölyämistä ja hidasta yhdistämistä seokseen (heikko keskitiheys).

Tämän vuoksi on ehdotettu raemuotoa, jonka ansiosta voidaan ratkaista mukavasti molemmat edelliset pulmat, mutta joka voi aiheuttaa usein täyteaineen riittämättömän dispergoitumisen elastomeereihin ja saa aikaan näiden alhaisemman vahvistusasteen verrattuna jauheen muodossa olevaan täyteaineeseen.

Tämän haitan välttämiseksi on ehdotettu eurooppapatentissa N:o 18866 erästä ratkaisua. Tässä asiakirjassa tehdään selkoa piidioksidista, joka on homogeenisten pallosten muodossa, joiden keskimääräinen koko on yli 80 μm , BET pinta 100 - 300 m^2/g ja tiheys noin 0,29.

30 Tämän tyyppinen aine on osoittautunut erikoisen edulliseksi elastomeerejä vahvistavien ominaisuuksiensa puolesta.

Mutta on kuitenkin esiintynyt tarve parantaa vielä saatuja aineita yhden tai mahdollisesti useamman aspektin suhteen samalla kertaa. Siten on ilmaantunut ongelma, kuinka saadaan aineita, jotka dispergoituvat paremmin elastomeereihin ja nimenomaan tiheämpiä aineita.

Keksinnön pääasiallisena kohteena on siten sellaisen aineen kehittäminen, joka on morfologiansa puolesta hyvin spesifi- nen, nimittäin pallosten muodossa, tiheä, dispergoituu hyvin elastomeereihin ja antaa niille täten parannetut ominaisuu-
5 det.

Tässä tarkoituksessa, ja ensimmäisen toteutusmuodon mukai- sesti keksinnön mukainen piidioksidi on tunnettu siitä, että se on pallosina, jotka ovat jokseenkin pallon muotoisia
10 ja keskimääräinen koko on ainakin 80 μm ja että sen BET pinta on korkeintaan 130 m^2/g , täyttötiheys tiivistettynä (DRT) suurempi kuin 0,32, huokosten kokonaistilavuus ainakin 1,6 cm^3/g .

Toisen toteutusmuodon mukaisesti keksinnön mukainen piidiok- sidi on tunnettu siitä, että se on jokseenkin pallon muotoi- sina pallosina, joiden keskimääräinen koko on ainakin
15 80 μm ja että sen BET pinta on välillä 100 - 130 m^2/g , tiheys välillä 0,28 - 0,32, huokosten kokonaistilavuus
20 välillä 1,6 - 3,3 cm^3/g .

Lopuksi, keksinnön kolmannen toteutusmuodon mukaisesti keksinnön mukainen piidioksidi on tunnettu siitä, että se on jokseenkin pallon muotoisina pallosina, joiden keskimää-
25 räinen koko on ainakin 80 μm ja että sen BET pinta on alle 100 m^2/g ja tiheys välillä 0,28 - 0,32. Keksintö koskee myös menetelmää, jonka avulla voidaan valmistaa edellä olevan kaltaisia piidioksidgeja ja on sen tyyppinen, että se käsittää piidioksidin suspension valmistamisen antamalla
30 silikaatin reagoida happamaksi tekevän aineen kanssa ja saostamisen, sitten kuivaamisen sumuttamalla tämä suspensio, ja tämä menetelmä on tunnettu siitä, että saostaminen suo- ritetaan seuraavien vaiheiden mukaan:

- muodostetaan altaan pohjan seos, joka sisältää ainakin
35 osan reaktioon käytettävän silikaatin koko määrästä ja elektrolyyttiä,
- lisätään happamaksi tekevää ainetta mainittuun altaan

pohjan seokseen kunnes saadaan reaktiiväliaineen pH-arvoksi noin 7,

- lisätään lopuksi tarpeen niin vaatiessa samanaikaisesti reaktiiväliaineeseen happamaksi tekevää ainetta ja silikaatin jäljellä oleva määrä,
- ja siitä että kuivataan suspensio, jonka kuiva-aineen määrä on ainakin 18 paino-% ja pH ainakin 4.

Keksinnön muut tyypilliset ominaispiirteet ja edut tulevat paremmin ymmärretyiksi seuraavaa selostusta ja ei-rajoitettavia esimerkkejä luettaessa.

Kuten aikaisemmin on esitetty, keksinnön mukainen piidioksidi on pienen pallosen tai helmen muodossa. Tämä pallonen on käytännöllisesti katsoen pallomainen.

Keksinnön mukaisen piidioksidin pallosten keskimääräinen koko on ainakin 80 μm .

Keksinnön erään erikoismuunnelman mukaan tämä keskimääräinen koko on korkeintaan 300 μm . Toisten toteutusmuotojen mukaan tämä keskimääräinen koko on yli 100 μm , erikoisesti yli 150 μm ja sijaitsee etupäässä välillä 100 - 250 μm . Tämä keskimääräinen koko määrätään normin NF X 11507 mukaan (joulukuu 1970) seulomalla kuivana ja määräämällä läpimitta, joka vastaa 50 %:n kumuloitua seulalle jäävää osaa.

Keksinnön mukaisten aineiden toinen ominaispiirre on niiden BET pinta. BET pinta määrätään BRUNAUER-EMMET-TELLER'in menetelmän mukaan, joka on esitetty The Journal of the American Chemical Society osassa 60, sivu 309, helmikuu 1938, ja normin NFT 45007 mukaan (marraskuu 1987) (5.11.2).

Tämä BET pinta on korkeintaan 130 m^2/g ensimmäisen toteutusmuodon mukaan. Se on välillä 100 - 130 m^2/g toisen toteutusmuodon mukaan ja alle 100 m^2/g kolmannen toteutusmuodon mukaan.

Keksinnön erikoismuunnelmissa, ensimmäisessä toteutusmuodossa, tämä BET pinta on alle $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ja toisessa ja kolmannessa toteutusmuodossa tämä pinta voi olla korkeintaan $95 \text{ m}^2/\text{g}$, tavallisesti ainakin $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ja nimenomaan välillä
5 $60 - 90 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keksinnön mukaisilla piidioksideilla on lisäksi huokosten kokonaistilavuus ainakin $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja erikoisesti ainakin $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Se voi olla nimenomaan suurempi kuin 2 ja erikoisemmin välillä $2,4 - 3,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Mitä tulee toiseen toteutusmuotoon, se on korkeintaan $3,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja tämä yläraja on parhaana pidetty ensimmäisessä ja kolmannessa toteutusmuodossa.

15 Täsmennettäköön tässä ja koko jäljellä olevaa selostusta varten, että annetut huokostilavuudet on mitattu elohopeaporosimetrin avulla ja huokosten läpimitat on laskettu WASHBURN'in suhteen avulla kontaktikulman ν ollessa $= 130^\circ$ ja pintajännityksellä $\gamma = 484 \text{ dyneä/cm}$.

20 Huokosmittaukset on tehty aineista, jotka on kuivattu 150° :ssa C paineessa 1 Pa . Annetut huokoisuudet koskevat huokosia, joiden läpimitat ovat välillä $10 \mu\text{m} - 0,001 \mu\text{m}$.

25 Keksinnön mukaisten piidioksidien eräs tärkeä ominaispiirre on niiden tiheys. Tavallisesti niiden täyttötiheys tiivistettynä (DRT) on ainakin $0,28$ ja voi nousta jopa $0,37$:ään.

30 Keksinnön ensimmäisen toteutusmuodon piirissä on aineen tiheys yli $0,32$, erikoisemmin se on ainakin $0,33$ ja voi vaihdella välillä $0,33 - 0,37$. Tämä tiheys mitataan normin NFT N:o 030100 mukaan.

35 Keksinnön mukaisten piidioksidien eräs toinen ominaispiirre on niiden öljyn sitominen DOP. Tämä on tavallisesti korkeintaan $270 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Keksinnön muunnelmien mukaan tämä öljyn sitominen DOP on korkeintaan 250 ml/100 g, erikoisemmin korkeintaan 215 ml/g, ja tämä nimenomaan toisen toteutusmuodon tapauksessa ja se voi olla esimerkiksi välillä 180 -215 ml/100 g.

5

Tämä öljyn sitominen DOP määrätään normin NFT 30-022 mukaan (maaliskuu 53) käyttämällä dioktyyliftalaattia.

10 Keksinnön mukaisten piidioksidien lisäominaispiirteenä on vielä niiden CTAB pinta. Tämä on tavallisesti ainakin 130 m²/g ja se voi erikoisesti olla yhtä suuri tai pienempi kuin 100 m²/g ja erikoisesti korkeintaan 90 m²/g.

15 CTAB pinta on ulkopinta, joka määrätään normin NFT 45007 mukaan (5.12) (marraskuu 1987).

Voidaan ajatella myös piidioksideja, joilla suhde BET pinta/CTAB pinta on välillä 0,9 - 1,2.

20 Seuraavassa tutkitaan edellä selostettujen piidioksidien valmistusmenetelmää.

Tälle menetelmälle on tunnusmerkillistä kaksi tärkeitä erikoisvaihetta: saostaminen ja kuivaaminen.

25

On huomattava, yleisesti ottaen, että menetelmä koskee saostetun piidioksidin synteesimenetelmää, s.o. että annetaan happamaksi tekevän aineen vaikuttaa silikaattiin.

30 Happamaksi tekevän aineen ja silikaatin valinta tapahtuvat ennestään tunnetulla tavalla. Palautettakoon mieleen että tavallisesti käytetään happamaksi tekevänä aineena voimakasta epäorgaanista happoa kuten rikkihappoa, typpihappoa tai suolahappoa tai vielä orgaanista happoa kuten etikkahappoa,
35 muurahaishappoa tai hiilihappoa.

Silikaattina voidaan käyttää mitä tahansa tavanmukaista silikaattimuotoa kuten metasilikaatteja, disilikaatteja ja

edullisesti alkalimetallisilikaattia, nimenomaan natrium- tai kaliumsilikaattia.

5 Mitä tulee erikoisesti keksinnön mukaiseen valmistusmenetelmään, tapahtuu saostaminen spesifisellä tavalla seuraavien vaiheiden mukaisesti.

10 Ensiksi muodostetaan altaan pohjan seos, joka on silikaattia ja elektrolyyttiä. Altaan pohjan seoksessa voi silikaatin määrä olla joko sama kuin reaktioon käytettävä koko määrä, tai se voi muodostaa ainoastaan osan tästä kokonaismäärästä.

15 Mitä tulee taas elektrolyyttiin, tällä termillä on tässä yhteydessä normaalin merkityksensä, s.o. se tarkoittaa mitä tahansa ionista tai molekyylistä ainetta, joka liuoksessa ollessaan hajoaa tai dissosioituu muodostaen ioneja tai varattuja hiukkasia.

20 Erikoisesti käytetään suolaa alkalimetallien ja maa-alkalimetallien suolojen ryhmästä ja etupäässä lähtöaineena olevan silikaattimetallin suolaa ja happamaksi tekevää ainetta, esimerkiksi natriumsulfaattia natriumsilikaatin ja rikkihapon reaktion tapauksessa. Elektrolyytin konsentraatio on edullisesti välillä 0,05 - 0,7 moolia suolaa per litra
25 reaktiutilavuutta siinä tapauksessa että suola (tai elektrolyytti) on alkalimetallisuola, ja välillä 0,001 - 0,01 moolia suolaa per litra siinä tapauksessa, että elektrolyytti on maa-alkalimetallisuola.

30 Toinen vaihe käsittää sen, että lisätään happamaksi tekevä aine edellä esitettyyn koostumukseen altaan pohjalla.

35 Tämä lisäys, joka aiheuttaa vastaavan reaktioliuoksen pH-arvon alenemisen, tapahtuu siksi kunnes saavutetaan arvo noin 7, tavallisesti arvo joka on välillä 7 - 8.

Kun tämä arvo on saavutettu ja siinä tapauksessa että kyseessä on altaan pohjan seos aloitettaessa, joka ei ole kuin

osa käytetyn silikaatin kokonaismäärästä, suoritetaan sitten happamaksi tekevän aineen ja silikaatin jäljellä olevan määrän samanaikainen lisääminen.

- 5 Varsinainen saostusreaktio on päättynyt silloin, kun on lisätty koko jäljellä oleva silikaattimäärä.

Saostuksen lopussa ja nimenomaan mainitun samanaikaisesti suoritettun lisäyksen jälkeen on edullista suorittaa reaktioväliaineen kypsyttäminen; tämä kypsyttäminen voi kestää
10 esimerkiksi 10 minuutista yhteen tuntiin.

Kaikissa tapauksissa on mahdollista saostuksen jälkeen, mahdollisesti viimeisenä vaiheena, lisätä reaktioväliaineeseen täydentävä määrä happamaksi tekevää ainetta. Tämä
15 lisäys tapahtuu tavallisesti siihen asti, kunnes saadaan pH-arvo joka on välillä 3 - noin 6,5. Reaktioväliaineen lämpötila on tämän tyyppisessä menetelmässä tavallisesti käytettävä ja esimerkiksi se voi olla välillä 60° - 95°C.

20 Juuri selostettujen operaatioiden tuloksena saadaan suspensio joka sen jälkeen suodatetaan ja pestään. Suodatus voidaan tehdä millä tahansa sopivalla menetelmällä, esimerkiksi painesuodattimen, kaistasuodattimen tai imusuodattimen
25 avulla.

Keksinnön mukaisen menetelmän toinen ominaispiirteisiin kuuluva vaihe on kuivaus.

- 30 Kuivaus tehdään hyvin spesifisissä olosuhteissa mitä tulee yhtäältä suspension laatuun ja toisaalta itse käytetyn kuivauksen tyyppiin silloin kun kyseessä on sumuttaminen.

Mitä tulee ensiksi suspensioon, sillä on oltava tietty
35 lukumäärä ominaispiirteitä ja on tietenkin selvää, että nämä ominaispiirteet ovat niitä, jotka suspensiolla on oltava välittömästi ennen sen kuivaamista.

Suspension tulee sisältää runsaasti kuiva-ainetta. Tämän vuoksi kuiva-aineen määrän on oltava ainakin 18 % ja erikoisesti ainakin 20 % mieluummin ainakin 25 %.

5 Tämä kuiva-ainepitoisuus voidaan saada suoraan suodattamalla käyttämällä sopivaa suodatinta, joka antaa suodatinpaakun, jossa on sopiva pitoisuus. Toisessa menetelmässä lisätään, suodatuksen jälkeen ja menetelmän viimeisessä vaiheessa, kuiva-ainepaakuun esimerkiksi piidioksidia jauhemaisessa
10 muodossa siten, että saadaan tarvittava pitoisuus.

On huomattava, että kuten on tunnettua, näin saatu paakku ei ole olosuhteittensa puolesta soveltuva sumutettavaksi nimenomaan sen liian korkean viskositeetin vuoksi.

15 Ennestään tunnetulla tavalla suoritetaan suodatuspaakulle hajotusoperaatio. Tämä operaatio voidaan tehdä käyttämällä paakku kolloidityyppisessä jauhatinlaitteessa tai kuulajauhatinlaitteessa. Sumutettavan suspension viskositeetin
20 alentamiseksi on lisäksi mahdollista lisätä alumiinia, nimenomaan natriumaluminaatin muodossa menetelmän aikana kuten on esitetty FR-A-2 536 380:ssa, jonka ohjeet on liitetty oheen. Tämä lisäys voi tapahtua erikoisesti samalla hetkellä kuin hajottaminen.

25 Ennen kuivaamista on suspensiosta tarkistettava eräs toinen ominaisuus, pH-arvo. Tämän pH:n tulee olla ainakin 4, mieluummin ainakin 4,5 ja erikoisesti välillä 5 - 7.

30 Kuivausvaiheen eräs toinen ominaispiirre on tämän omassa laadussa. Kuten edellä on ilmoitettu, kyseessä on kuivaus sumuttamalla. Voidaan käyttää minkä tyyppistä sumutinta tahansa joka on sopiva, mieluummin suuttimella varustettuja sumuttimia, nestepainesumuttimia tai kaksineste-sumuttimia.

35 Näin saatu tuote soveltuu erikoisen hyvin elastomeerien vahvistukseen. On huomattava, että se on lisäksi vain vähän pölyävää ja hyvin valuvaa.

Seuraavassa annetaan konkreettisia esimerkkejä.

Esimerkki 1

5 Ruostumatonta terästä olevaan reaktoriin, jossa on potkuri-sekoitussysteemi ja joka on varustettu kuumennuksella kaksoisvaipan avulla, lisätään vesiliuos joka sisältää 700 l vettä, 19 kg Na_2SO_4 ja 323 l natriumsilikaattia joka sisältää vettä. Tämän vettä sisältävän natriumsilikaatin tyyppiliset fysikaaliset arvot ovat: painosuhte $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,45$, tiheys 20°C :ssa 1,230. Altaan pohjan muodostava seos nostetaan lämpötilaan 94°C sekoittamalla sitä koko ajan. Lisätään 395 litraa laimennettua rikkihappoa, jonka tiheys 20°C :ssa on 1,050 kunnes saadaan reaktioväliaineen pH-arvoksi (mitattuna sen lämpötilassa) 7,5. Sitten lisätään 109 l saman tyyppistä happoa yhdessä 83 l:n kanssa vettä sisältävää natriumsilikaattia, joka on edellä selostettua tyyppiä. Tämä hapon ja silikaatin samanaikainen lisääminen suoritetaan siten, että reaktioväliaineen pH on tämän jakson aikana $7,5 \pm 0,1$. Kun koko silikaattimäärä on lisätty, jatketaan lisäämällä laimennettua happoa virtaamalla 217 l per tunti vielä 7 minuutin ajan. Tämän lisäyksen jälkeen on pH 4.

25 Reaktion kokonaisaika määrätään 85 minuutiksi.

Tällä tavoin saatu silikaattisuspensio suodatetaan ja pestään käyttäen painesuodatinta.

30 Tällä tavoin saadaan piidioksidipaakku, jonka hehkutushäviö on 74 %.

...
Tämä paakku nesteytetään sitten mekaanisesti ja kemiallisesti (natriumaluminaatin lisääminen). Tämän hajottamistoimenpiteen jälkeen saadaan pumpattava paakku, jonka pH on 6. Tämä paakku sumutetaan käyttämällä suuttimilla varustettua sumutinta.

Saadun kuivatun piidioksidin tyypilliset fysikaaliset arvot ovat seuraavat:

	pH	= 6,5 (NFT 45007:n mukaan marraskuulta 1987)
5	Hehkutushäviö 900°:ssa C	= 10,5
	DRT	= 0,310
	Öljyn sitominen D.O.P.	= 251 ml/100 g SiO ₂
	BET ominaispinta	= 90 m ² /g
	CTAB ominaispinta	= 84 m ² /g
10	Huokosten kokonaistilavuus	= 2,95 cm ³ /g
	Keskimääräinen koko on 220 µm.	

Esimerkki 2

Käytetään suodatuspaakkua ja kuivattua piidioksidia, jotka valmistettiin esimerkissä 1. Hajotetun paakun päälle (hehkutushäviö 74 %), jota pidetään sekoitettuna, lisätään kuivattua piidioksidia riittävä määrä, niin että saadaan hehkutushäviöksi 72 %. Suodatuspaakun pH ennen kuivaamista vakiinnutetaan arvoon 6,1.

20

Sitten suoritetaan kuivaus suuttimilla varustetun sumuttimen avulla. Saadun kuivatun piidioksidin tyypilliset fysikaaliset arvot ovat seuraavat:

	pH	= 6,6
25	Hehkutushäviö 900°:ssa C	= 9 %
	DRT	= 0,347
	Öljyn sitominen D.O.P.	= 200 ml/100 g piidioksidia
	BET ominaispinta	= 90 m ² /g
	CTAB ominaispinta	= 83 m ² /g
30	Huokosten kokonaistilavuus	= 2,70 m ³ /g
	Keskimääräinen koko on 235 µm.	

Esimerkki 3

Menetellään kuten esimerkissä 1, mutta seuraavin eroavaisuuksin:

35 - altaan pohjan seoksen muodostamiseen käytetään 689 l vettä, 19 kg Na₂SO₄ ja 334 l vesipitoista natriumsilikaattia

- altaan pohjan seoksen lämpötila nostetaan 89°:en C

- hapon lisääminen tapahtuu altaan pohjan seoksen päälle, joka pidetään 89°:ssa C; 30 min ensimmäisen happolisäyksen alun jälkeen nostetaan lämpötilaa siten, että se saavuttaa 93°C

- 5 - pysäytetään hapon lisääminen 11 min samanaikaisen hapon ja silikaatin lisäämisen lopettamisen jälkeen
- reaktion koko kesto on 88 min.

10 Reaktion loputtua saatu piidioksidin suspensio suodatetaan sitten painesuodattimen avulla. Saadun suodospaakun hehkutushäviö on 76 %.

Tämä paakku nesteytetään (sen pH on 5,9, sen jälkeen se sumutetaan kuten esimerkissä 1. Kuivatun piidioksidin tyy-

15 pilliset fysikaaliset arvot ovat seuraavat:

pH	= 6,5
Hehkutushäviö 900°:ssa C	= 6,3
DRT	= 0,30
Öljyn sitominen D.O.P.	= 264 ml/100 g SiO ₂
20 BET ominaispinta	= 100 m ² /g
CTAB ominaispinta	= 93 m ² /g
Huokosten kokonaistilavuus	= 3,05 cm ³ /g
Keskimääräinen koko on 180 µm.	

25 Esimerkki 4

Suoritetaan saostaminen kuten on ilmoitettu esimerkissä 1 seuraavin eroavuuksin:

- käytetään altaan pohjan seoksena natriumsulfaatin vesiliuosta, joka sisältää 800 l vettä ja 23,6 kg Na₂SO₄ ja
- 30 223 l vesipitoista natriumsilikaattia
- muodostuneen altaan pohjan seoksen päälle, jonka lämpötila on nostettu 95°:en C, lisätään 263 l laimennettua rikkihappoa
- sen jälkeen lisätään samanaikaisesti toisessa vaiheessa
- 35 77 l samaa laimennettua happoa ja 55 l vesipitoista natriumsilikaattia.

Reaktion lopussa on pH 5,2.

Reaktion kokonaiskesto on 90 min.

5 Silikaattisuspensio suodatetaan painesuodattimen avulla, tuloksena olevan suodatuspaakun hehkutushäviö on 73,3 % ja pH on 6 hajotuksen jälkeen, osa hajotetusta paakusta kuivataan sumuttamalla.

10 Saatu kuivattu piidioksidi lisätään hajotetun paakun jäljellä olevaan osaan.

Tuloksena olevan paakun hehkutushäviö on 71 % ja pH 6,1. Kun on kuivattu suuttimella varustetun sumuttimen avulla, saadaan kuivaa piidioksidia, jonka tyypilliset fysikaaliset arvot ovat seuraavat:

15	pH	= 6,5
	Hehkutushäviö 900°:ssa C	= 9,7
	DRT	= 0,36
	Öljyn sitominen D.O.P.	= 182 ml/100 g SiO ₂
20	BET ominaispinta	= 72 m ² /g
	CTAB ominaispinta	= 67 m ² /g
	Huokosten kokonaistilavuus	= 2,55 cm ³ /g
	Keskimääräinen koko on 240 µm.	

25 Esimerkki 5

Suoritetaan saostaminen kuten on ilmoitettu esimerkissä 1 seuraavin eroavaisuuksin:

- reaktiolämpötila on 95°C
- hapon lisääminen lopetetaan 5 min samanaikaisesti tapahtuvan hapon ja silikaatin lisäämisen loppumisen jälkeen
- 30 - pH reaktion loputtua on 5.

...
...
Saatu silikaattisuspensio suodatetaan painesuodattimen avulla. Tuloksena olevan suodatuspaakun hehkutushäviö on
35 74 %.

Paakku hajotetaan.

Osa hajotetusta paakusta kuivataan sumuttamalla.

Kuivattu piidioksidi lisätään hajotetun suodatuspaakun
toiseen osaan siten, että saadaan hajotetun paakun hehku-
5 tushäviöksi 71 % ja pH-arvoksi 6,2.

Kuivaamalla suuttimella varustetun sumuttimen avulla saadaan
kuivattua piidioksidia, jolla on seuraavat tyypilliset
fysikaaliset arvot:

10	pH	= 6,6
	Hehkutushäviö	= 9
	DRT	= 0,35
	Öljyn sitominen D.O.P.	= 200 ml/100 g SiO ₂
	BET ominaispinta	= 80 m ² /g
15	CTAB ominaispinta	= 72 m ² /g
	Huokosten kokonaistilavuus	= 2,60 cm ³ /g
	Keskimääräinen koko on 245 µm.	

Esimerkki 6

20 Suoritetaan saostaminen kuten on ilmoitettu esimerkissä 1
seuraavin eroavaisuuksin:

- käytetään altaan pohjan seoksena natriumsulfaatin vesi-
liuosta, joka sisältää 800 l vettä ja 27,5 kg Na₂SO₄ ja
223 l vesipitoista natriumsilikaattia

25 - reaktion lämpötila on 95°C

- muodostetun altaan pohjan seoksen päälle, jonka lämpötila
on nostettu 95°C:en, lisätään 269 l rikkihappoa

- lisätään samanaikaisesti 77 l happoa ja 55 l vesipitoista
natriumsilikaattia

30 - reaktion lopussa on pH 5,2.

Saatu silikaattisuspensio suodatetaan painesuodattimen
avulla. Tuloksena olevan suodatuspaakun hehkutushäviö on
72,5 %.

35

Suoritetaan paakun hajotus ja hajotetun suspension pH on
6 ja se kuivataan suuttimella varustetun sumuttajan avulla.

Saadun piidioksidin tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet ovat seuraavat:

	pH	= 6,5
	Hehkutushäviö	= 8,3
5	DRT	= 0,33
	Öljyn sitominen D.O.P.	= 209 ml/100 g SiO ₂
	BET ominaispinta	= 63 m ² /g
	CTAB ominaispinta	= 60 m ² /g
	Huokosten kokonaistilavuus	= 2,72
10	Keskimääräinen koko on 235 µm.	

Esimerkki 7

Tämä esimerkki koskee esimerkissä 2 saadun piidioksidin käyttämistä teollisen kautsun formulaatiossa.

15

Käytetään kahta seuraavaa formulaatiota (paino-osina):

	<u>Formulaatio</u>	A	B
20	Vistalon 808 (EPDM, etyleeni-propyleenidieenimonomeeri)	100	100
	EVA UL 00218		
25	etyleenivinyyliasetaatti	200	200
	SILOX 85		
	(peroksidi)	1,5	1,5
	Piidioksidi S ₁	50	0
30	Piidioksidi S ₂		050

S₁ on esimerkki 1:n mukainen piidioksidi.

35 S₂ on aikaisemman tekniikan mukainen piidioksidi eurooppapatentin N:o 18866 mukaan. Tämän piidioksidin BET pinta on 185 m²/g, CTAB pinta on 175 m²/g, DRT tiheys 0,25, keskimääräinen raekoon jakautuma 150 µm, huokosten tilavuus 3,61 cm³/g.

40

Formulaatioita käytetään seuraavalla tavalla:

Sisäiseen sekoitinlaitteeseen lisätään aluksi VISTALON, EVA ja SILOX.

Piidioksidit lisätään toiseksi.

5

Sekoitinlaite tyhjennetään lämpötilassa 140°C. Saatu koostumus pursotetaan (pursotinlaitteen yläpään lämpötila on 150°C) tasaisiksi profiloiduiksi tuotteiksi.

10 Seuraavassa annetaan saatujen kappaleiden venymismoduuli.

Taulukko 1

		Moduuli	MPa
	Venymä	Kappale, joka sisältää S ₁	Kappale, joka sisältää S ₂
	100 %	4,8	3,9
	200 %	5	4,1
20	300 %	5,6	4,7
	Murtovenymä	680 %	510 %
	Murtolujuus	8 MPa	6 MPa

25

Huomataan, että termoplastista tyyppiä olevissa koostumuksissa parantaa keksinnön mukainen piidioksidi selvästi moduulia samoin kuin rajaominaisuuksia.

Patenttivaatimukset

1. Piidioksidi, **tunnettu** siitä, että se on pikku pallosi-
na, joiden muoto on jokseenkin pallomainen ja keskimääräinen
koko on ainakin 80 μm ja että sen BET-pinta on ainakin 130
 m^2/g , täyttötiheys tiivistettynä (DRT) on suurempi kuin 0,32,
ja huokosten kokonaistilavuus on ainakin 1,6 cm^3/g .
2. Piidioksidi, **tunnettu** siitä, että se on pikku pallosi-
na, joiden muoto on jokseenkin pallomainen ja keskimääräinen
koko ainakin 80 μm ja että sen BET-pinta on välillä 100 -
130 m^2/g , tiheys välillä 0,28 - 0,32, huokosten kokonaistila-
vuus välillä 1,6 - 3,3 cm^3/g , ja CTAB-spesifinen pinta on
alle 100 m^2/g .
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen piidioksidi, **tunnettu**
sitä, että CTAB spesifinen pinta on enintään 90 m^2/g .
4. Piidioksidi, **tunnettu** siitä, että se on pikku pallosi-
na, joiden muoto on jokseenkin pallomainen ja keskimääräinen
koko ainakin 80 μm ja että sen BET-pinta on pienempi kuin
100 m^2/g ja tiheys välillä 0,28 - 0,32.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen piidioksidi, **tunnettu**
sitä, että sen huokosten kokonaistilavuus on ainakin 1,6
 cm^3/g .
6. Patenttivaatimuksen 1, 4 tai 5 mukainen piidioksidi,
tunnettu siitä, että sen huokosten kokonaistilavuus on kor-
keintaan 3,3 cm^3/g .
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piidioksidi, **tunnettu**
sitä, että sen BET-pinta on pienempi kuin 100 m^2/g .
8. Patenttivaatimuksen 1, 6 tai 7 mukainen piidioksidi,
tunnettu siitä, että sen tiheys on ainakin 0,33 ja erikoi-
sesti välillä 0,33 - 0,37.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen öljyn sitominen DOP on korkeintaan 270 ml/100 g, erikoisesti korkeintaan 250 ml/100 g ja nimenomaan korkeintaan 215 ml/100 g.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 ja 3 - 9 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen BET-pinta on korkeintaan 90 m²/g.

11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 ja 3-9 mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen CTAB-pinta on korkeintaan 130 m²/g, erikoisesti yhtä suuri tai pienempi kuin 100 m²/g ja nimenomaan korkeintaan 90 m²/g.

12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että se on pallosten muodossa, joiden keskimääräinen koko on yli 100 µm.

13. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että se on pallosten muodossa, joiden keskimääräinen koko on korkeintaan 300 µm.

14. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että siinä on suhde BET-pinta/CTAB-pinta välillä 0,9 - 1,2.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 14 mukaisen piidioksidin valmistusmenetelmä, joka on tyyppiä joka käsittää piidioksidisuspension valmistamisen antamalla silikaatin reagoida happamaksi tekevän aineen kanssa ja saostamisen, sen jälkeen kuivauksen sumuttamalla tämä suspensio, **tunnettu** siitä, että suoritetaan saostaminen seuraavien vaiheiden mukaisesti:

- pannaan reaktorialtaan pohjalle ainakin osa reaktiossa käytettävän silikaatin kokonaismäärästä ja elektrolyyttiä,
- lisätään happamaksi tekevää ainetta mainitun altaan pohjan seokseen, kunnes saadaan reaktioväliaineen pH-arvoksi noin 7,

- lisätään lopuksi tarvittaessa samanaikaisesti reaktioväliaineeseen happamaksi tekevää ainetta ja silikaatin jäljellä oleva määrä, ja että kuivataan suspensio, jonka kuiva-aineen määrä on ainakin 18 paino-% ja pH ainakin 4.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että happamaksi tekevän aineen ja silikaatin samanaikaisen lisäämisen jälkeen lisätään reaktioväliaineeseen täydentävä määrä happamaksi tekevää ainetta.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisätään täydentävä määrä happamaksi tekevää ainetta siksi kunnes saadaan reaktioväliaineen pH-arvo välille noin 3 - 6,5.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu elektrolyytti on alkali- tai maa-alkalimetallisuola.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyytti on mainitun metallin ja happamaksi tekevän aineen suola.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 19 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuivataan suspensio, jonka kuiva-aineen pitoisuus on ainakin 25 %.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 14 mukaisen piidioksidin tai jonkin patenttivaatimuksen 15 - 20 mukaisen menetelmän mukaan valmistetun piidioksidin käyttäminen vahvistavana täyteaineena elastomeerissä.

Patentkrav

1. Kiseldioxid, **kännetecknad** av att den har formen av små kulor, med någotsånär sfärisk form och en genomsnittlig storlek på åtminstone 80 μm och att dess BET-yta är åtminstone 130 m^2/g , dess packningstäthet som packat (DRT) är större än 0,32, och porernas totalvolym är åtminstone 1,6 cm^3/g .

2. Kiseldioxid, **kännetecknad** av att den har formen av små kulor, med någotsånär sfärisk form och en genomsnittlig storlek på åtminstone 80 μm och att dess BET-yta är mellan 100-130 m^2/g , dess täthet mellan 0,28-0,32, porernas totala volym mellan 1,6-3,3 cm^3/g och dess CTAB-specifika yta är under 100 cm^2/g .

3. Kiseldioxid enligt patentkrav 2, **kännetecknad** av att dess CTAB-specifika yta är högst 90 m^2/g .

4. Kiseldioxid, **kännetecknad** av att den har formen av små kulor, med någotsånär sfärisk form och en genomsnittlig storlek på åtminstone 80 μm och att dess BET-yta är mindre än 100 m^2/g och täthet mellan 0,28-0,32.

5. Kiseldioxid enligt patentkrav 4, **kännetecknad** av att dess totala porvolym är åtminstone 1,6 m^3/g .

6. Kiseldioxid enligt patentkrav 1, 4 eller 5, **kännetecknad** av att dess totala porvolym är högst 3,3 cm^3/g .

7. Kiseldioxid enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att dess BET-yta är mindre än 100 m^2/g .

8. Kiseldioxid enligt patentkrav 1, 6 eller 7, **kännetecknad** av att dess täthet är åtminstone 0,33 och särskilt mellan 0,33-0,37.

9. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att dess oljeretention är högst 270 ml/100 g,

särskilt högst 250 ml/100 g och uttryckligen högst 215 ml/100 g.

10. Kiseldioxid enligt något av patentkraven 1 och 3-9, **kännetecknad** av att dess BET-yta är högst 90 m²/g.

11. Kiseldioxid enligt något av patentkraven 1 och 3-9, **kännetecknad** av att dess CTAB-yta är högst 130 m²/g, särskilt lika stor eller mindre än 100 m²/g, och uttryckligen högst 90 m²/g.

12. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att den har formen av små kulor, vilkas genomsnittliga storlek är över 100 m.

13. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att den har formen av små kulor, vilkas genomsnittliga storlek är högst 300 µm.

14. Kiseldioxid enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att dess förhållande BET-yta/CTAB-yta är mellan 0,9-1,2.

15. Förfarande för framställning av kiseldioxiden enligt något av patentkraven 1-14, som är av den typ som omfattar framställning av en kiseldioxidsuspension genom att låta silikat reagera med ett försurande medel och utfällning, och därefter torkning genom att spruta denna suspension, **kännetecknat** av att utfällningen utförs enligt följande steg:

- på reaktorbasängens botten placeras åtminstone en del av den totala mängden silikat som skall användas i reaktionen och elektrolyt,
- surgörande medel tillsätts blandningen på botten av nämnda bassäng tills ett pH-värde på ca 7 uppnås för reaktionsmediet,
- slutligen tillförs reaktionsmediet vid behov samtidigt surgörande medel och återstoden av silikat, och av att en

suspension torkas, vars torrsubstansmängd är åtminstone 18 vikt-% och pH åtminstone 4.

16. Förfarande enligt patentkrav 15, **kännetecknat** av att efter den samtidiga tillsatsen av surgörande medel och silikat tillsätts reaktionsmediet en kompletterande mängd surgörande medel.

17. Förfarande enligt patentkrav 16, **kännetecknat** av att en kompletterande mängd surgörande medel tillsätts tills ett pH-värde på ca 3-6,5 erhålls för reaktionsmediet.

18. Förfarande enligt något av patentkraven 15-17, **kännetecknat** av att nämnda elektrolyt är alkali- eller jordalkalimetallsalt.

19. Förfarande enligt patentkrav 18, **kännetecknat** av att elektrolyten är ett salt av nämnda metall och surgörande medel.

20. Förfarande enligt något av patentkraven 15-19, **kännetecknat** av att en suspension torkas, vars torrsubstanshalt är åtminstone 25 %.

21. Användning av ett kiseloxid framställt enligt något av patentkraven 1-14 eller förfarandet enligt något av patentkraven 15-20 som förstärkande fyllnadsmedel i elastomer.