

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122012

Int. Cl. C 01 b 33/20 Kl. 12i-33/20

Patentsøknad nr. 169.699 Inngitt 11.IX 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 10.V 1971

Prioritet begjært fra: 12.IX-66, 4.IV-67
Storbritannia, nr. 40683, 40684,
40685, 15343

Laporte Industries Limited,
Luton, Bedfordshire, England.

Oppfinner: Barbara Susan Neumann,
Edhill, Surrey, England.

Bullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Syntetisk silikat med en struktur som ligner strukturen hos leireminerale av smektitt-typen, samt fremgangsmåte for fremstilling av et slikt silikat.

De fleste leirminerale, slik de finnes i naturen, er i uren stand og den fullstendige rensning av noen av dem er vanskelig og kostbar og i noen tilfelle umulig. Videre er det tilfelle hvor forrådet av et leirmineral av en bestemt kjemisk sammensetning, enten i ren eller uren stand, er utilstrekkelig. Således er det ønskelig å være i stand til å fremstille syntetiske leirlignende minerale i en vesentlig ren form.

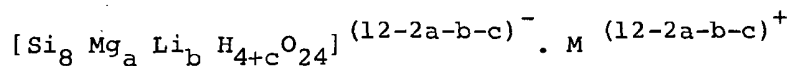
Det er av særlig interesse at man kan være i stand til å fremstille syntetiske, leirlignende minerale som har reologiske egenskaper som ligner eller er bedre enn hektoritt, da naturlig hektoritt har verdifulle egenskaper, men store mengder av hektoritt ikke er oppnåelige. Naturlig hektoritt er alltid blandet med forurensninger, som det er ualminnelig vanskelig å fjerne.

Det er visstnok kjent bare to metoder for syntetisk fremstilling av leirmineraler av hektoritt-typen som er i stand til å gi større utbytte enn noen få milligram produkt under betingelser som er gjennomførlige i kommersiell målestokk. En metode er beskrevet av Granquist og Pollack i "Clays and Clay Minerals", Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council Publ., 8, s. 150-169 (1960) og den andre er beskrevet av Strese og Hofmann i "Z. Anorg. Chem.", 247, s. 65-95 (1941). Det er ikke mulig ved noen av disse metoder å oppnå produkter som er helt rene. Således inneholder produktet ifølge Strese og Hofmann's fremgangsmåte en høy andel av amorf kiselsyre eller silikat og noe krystallinsk kiselsyre, eller kvarts. Fjerningen av den amorfe substans er umulig, og et produkt som oppnås ved denne fremgangsmåte, inneholder nødvendigvis en så stor mengde forurensninger at de reologiske egenskaper til vandige dispersjoner av produktet påvirkes ugunstig. Produktet som oppnås ved fremgangsmåten som er beskrevet av Granquist og Pollack, inneholder noe magnesiumhydroksyd. Fjerningen av dette er vanskelig og det er sannsynligvis umulig å fjerne alt. Det er kjent at nærvær av selv ganske små mengder magnesiumhydroksyd forstyrrer de reologiske egenskaper til vandige dispersjoner av leirmineraler.

Mange leirlignende mineraler inneholder fluorid, og selv om de blir rensset aldri så mye, er det alltid en risiko at noe fluorid kan bli ekstrahert fra mineraler ved visse anvendelser. Dette er en stor ulempe i f.eks. farmasøytiske og kosmetiske preparater. Oppfinnelsen er av særlig verdi, idet den hurtig tillater produksjonen av fluoridfrie, leirlignende mineraler og dessuten fluoridfrie svelleleirer.

De syntetiske svelleleirer ifølge oppfinnelsen har svellede egenskaper som til og med er større enn dem ifølge søkerens tidligere oppfinnelse. Dette er virkelig overraskende, siden det var kritisk i fremgangsmåten ifølge den tidligere anvendelse å anvende fluoridholdige materialer over et bestemt minimumsnivå. Imidlertid er det nå oppdaget en fremgangsmåte hvor det ikke er nødvendig med fluorholdige materialer, hvor leirproduktene har utmerkede egenskaper og naturligvis kan brukes på det kosmetiske så vel som på det farmasøytiske område.

Ifølge oppfinnelsen tilveiebringes et syntetisk silikat med en struktur som ligner strukturen hos leiremineraler av smektit-typen, egnet for bruk som gelatineringsmiddel, karakterisert ved at den generelle strukturformel er



hvor M er et natrium; et litium- eller en ekvivalent av et organisk kation,

verdien av a, b og c er slik at enten

$$a < 6; \quad b > 0; \quad c > 0;$$

$$\text{og } b+c < 2; \text{ tallverdien av } (a+b+c-6) < 2;$$

$$\text{eller } a < 6; \quad b=0; \quad \pm c < 2;$$

$$\text{og tallverdien av } (a+c-6) < 2$$

og kationebytte-kapasiteten er ca. 50 til 120 mek/100 g, mens Bingham Yield Value er mellom 50 og 250 dyn/cm², målt som en 2 % dispersjon i vannledningsvann.

Videre tilveiebringer oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av et silikat som angitt ovenfor. Dette skjer ved samtidig utfelling fra en vandig løsning av en natriumforbindelse. pH-verdien på denne løsning holdes i området 8-12,5. Det henvises forøvrig til krav 3.

Fremgangsmåten er av særlig verdi på grunn av at man nå er i stand til å fremstille en ny gruppe av syntetiske, leirelignende mineraler som har røntgenspektre som ligner spektrene for naturlige hektoritter. Imidlertid har de vandige dispersjoner av disse nye leirelignende mineraler reologiske egenskaper som er meget bedre enn de er for naturlige leirearter med lignende røntgenspektrum.

En viktig egenskap for en brukbar svelleleire karakteriseres av Bingham Yield Value for en vandig dispersjon av leiren. Benevnelsen Bingham Yield Value (også kjent som Bingham Yield Stress, idet disse benevnelser er alternativer for akkurat samme egenskap) er det henvist til i standardarbeider om reologi, f.eks. "Rheology Theory and Applications", ed. F. R. Eirich (Acad. Press), bind 1 (1956), s. 658; "Colloidal Dispersions", L. K. Fischer (N. Y. Bureau of Standards), 2. utgave, 1953, sidene 150-170 og "The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials", 3. utgave, s. 463, A. B. Searle og R. W. Grimshaw. Benevnelsen kan defineres som skjærspenningen som må overstiges før skjæringsgraden viser et lineært forhold til skjærspenningen, idet den første er proporsjonal med differansen mellom skjærspenningen og Bingham Yield Value.

Bingham Yield Value bestemmes ved at man først lager en strømningskurve med skjærspenningen som funksjon av skjæringsgraden,

og derpå ekstrapolerer den del av kurven som er en rett linje. Avskjæringen er Bingham Yield Value. Den kan bekvemt bestemmes på et hvilket som helst viskosimeter med et måleområde for skjæringsgrader og skjærspenninger. I det eksperimentelle arbeide som er anført her, ble det brukt et Fann rotasjonsviskositeter på den måte som er beskrevet i boken "Oil Well Drilling Technology" av A. W. McCray og F. W. Cole, Union of Oklahoma Press, sidene 94-96 (1958). Ved målinger på dette instrument får resultatene benevnelsen lbs/100 sq. ft og regnes om til dyn/cm² ved å multiplisere med 4,8.

Forholdet mellom a, b og c i strukturformelen for silikatet i henhold til oppfinnelsen, som er anført ovenfor, er en "stenografisk" måte å betegne at i alle tilfelle er antallet av magnesiumioner pr. enhetskrystallcelle mindre enn 6, og det totale antall åttesidete ioner avviker ikke fra 6 hos mer enn 2. Hvis lithium er til stede, er det totale antall av hydrogenioner, innbefattet dem som normalt antas å være til stede som hydroksyl, større enn eller lik 4, og det totale antall av åttesidete ioner annet enn magnesium, er mindre enn 2. Hvis lithium ikke er til stede, må det totale antall av hydrogenioner ikke avvike fra 4 hos mer enn 2.

Tallene fra Bingham Yield Value (BYV) som er anført ovenfor, refererer seg til verdier i springvann. Det er imidlertid slik at Bingham Yield Value for syntetiske leiredispersjoner i stor grad beror på konsentrasjonen av og type elektrolytter som er til stede i vannet. Den alminnelige er slik at tilsetning av elektrolytt til en dispersjon av syntetisk leire i destillert vann eller springvann først gjør at BYV stiger, og deretter synker. Den maksimale verdi, som oppnås ved optimal elektrolyttkonsentrasjon, er flere ganger så høy som den som hersker i dispersjoner i vann fra det lokale vannledningsnett. Denne effekt skal illustreres i det følgende.

I tillegg til å være fri for fluorider er de nye silikater ifølge oppfinnelsen vesentlig rene, idet de vesentlig er fri for magnesiumhydroksyd, amorf kiselsyre eller silikater og andre forurensninger. Med "vesentlig ren" menes at leireartene enten er helt fri for forurensninger eller at de bare inneholder så små mengder at de reologiske egenskaper til vandige dispersjoner av materialene ikke er alvorlig påvirket, idet de foretrukne materialer med en strukturformel som angitt ovenfor, fremdeles har en

BYV, som en 2 %-ig dispersjon i vann, på minst 40 eller 50, og fortrinnsvis på minst 75 dyn/cm^2 . Silikatene kan inneholde maksimalt 5 til 10 vektprosent forurensninger, men forurensningene vil alltid være av den art og mengden av dem være slik at røntgenanalyse ikke avslører deres nærvær. Således vil eventuelle forurensninger som er til stede i større mengder enn spor, være amorfe.

I angivelsene her betyr BYV alltid den verdi som er oppnådd på en dispersjon fremstilt ved å dispergere 2 g av materialet i 100 ml varmt vann med påfølgende avkjøling.

BYV, som ligger på minst 40 eller 50 og vanligvis på minst 75 dyn/cm^2 , tilsvarer verdier på mindre enn ca. 15 dyn/cm^2 for produkter fremstilt ved Granquist og Pollacks metode, selv når magnesiumhydroksyd som opprinnelig var til stede i produktet øyensynlig er helt fjernet, og basert på sannsynligheten av røntgenanalyse, samt for produktene som er fremstilt ved Strese og Hofmanns metode, og for naturlig forekommende hektoritt. Kyrstallstrukturen til de nye materialene, slik den ble bestemt ved røntgenanalyse, er lik strukturen for naturlig hektoritt, og det er ikke mulig å identifisere, ved lett tilgjengelige eksperimentelle metoder, nøyaktig hvilke egenskaper i den mikrostruktur og kjemiske sammensetning av de nye materialer som bevirker en så høy Bingham Yield Value når de blir dispergert i vann. Imidlertid ved at man velger det riktige forhold mellom komponentene i løsningen som leireartene sammen utfelles fra, og således de riktige forhold mellom atomene i materialene, og de riktige betingelser for fremgangsmåten, oppnås lett syntetiske materialer med Bingham Yield Value som er enda høyere enn 75 dyn/cm^2 . Således kan man oppnå syntetiske materialer med Bingham Yield Value høyere enn 100, ofte høyere enn 150 og noen ganger høyere enn 250 dyn/cm^2 til og med, særlig i de materialer som inneholder litium. Disse verdier gjelder for 2 %-ige dispersjoner i springvann. Verdiene kan økes som omtalt ovenfor. De foretrukne nye leirelignende mineraler har en meget høy spesifikk overflate. Vanligvis er den minst $100 \text{ m}^2/\text{g}$ og ofte $350 \text{ m}^2/\text{g}$, eller mer, skjønt den burde ikke være for høy. Dette tilsvarer en verdi på ca. $70 \text{ m}^2/\text{g}$ for naturlig hektoritt.

Når man studerer strukturformelen som er angitt ovenfor for de foretrukne nye syntetiske materialer, vil det sees at man har regnet med at antall hydrogenatomer kan være flere eller færre enn de 4 som kreves til de 4 hydroksylgrupper som antas å være til stede i et fluoridfritt hektorittmolekyl ifølge den tradisjonelle

forestilling om smektitt-strukturen. Sannsynligheten for denne mulighet er basert på det faktum at mange av de foretrukne materialer har en kationebyttekapasitet som ikke var forenelig med den konvensjonelle formel, skjønt formelen er anvendelig på naturlig hektoritt eller de syntetiske hektoritter fremstilt ved de to kjente prosesser som er omtalt ovenfor. Kationebyttekapasiteten for de foretrukne materialer ifølge oppfinnelsen kan f.eks. være 64 mekv/100 g og den kjemiske analyseekvivalent til formel $\text{Si}_8\text{Mg}_{5,397}\text{Hx}\cdot\text{O}_{24}\text{Na}_{0,483}$ hvor x ikke straks lar seg bestemme ved analyse. Kationebyttekapasiteten kan bare bli bragt i overensstemmelse med sammensetningen hvis man antar at $x = 4,723$, dvs. $c = 0,723$ i henhold til formelen som er anført ovenfor. Den konvensjonelle formel ville kreve en kationebyttekapasitet på $2(6 - 5,397) - 1,206$ ekvivalenter pr. enhetscelle, eller ca. 160 mekv. pr. 100 g, som er meget høyere enn den eksperimentelt målte verdi. Vanligvis kan de nye materialer ha kationebyttekapasiteter som ligger i området 40 eller 50 til 120 mekv/100 g, normalt 60 til 90, og dette er høyst ønskelig.

En høy andel av magnesium, litium og silisiumioner som er til stede i løsningen som materialene sammen utfelles fra, inngår i de dannede materialer og følgelig vil en justering av de relative forhold av mengdene av disse ioner resultere i variasjoner i produktets empiriske formel. Den andel som holdes tilbake, er til og med høyere enn i fremgangsmåten ifølge søkerens tidligere oppfinnelse, og representerer således en enda mer økonomisk bruk av materialer.

For fremstillingen av de foretrukne, fluoridfrie materialer med tilfredsstillende Bingham Yield Value og som inneholder litium, foretrekkes det at mengdene i løsningen er slik at det pr. 8 silisiumatomer er fra 0,4 eller 0,6 til 1,45 litiumatomer, og fortrinnsvis fra 0,6 til 1,12. Bingham Yield Value som er større enn 100, kan oppnås på denne måte. BYV som er større enn 150, kan oppnås ved hjelp av løsninger som inneholder fra 0,7 til 1,45 litiumatomer pr. 8 silisiumatomer. I sluttproduktet foretrekkes det at antall litiumatomer pr. enhetscelle (dvs. 8 silisiumatomer) er ca. 0,6 til 1,05.

Når løsningen og materialet som skal utfelles samtidig fra den, også er fri for litium, foretrekkes det at det er færre enn 6 magnesiumatomer pr. 8 silisiumatomer i løsningen og produktet. For tilfredsstillende BYV er magnesiumunderskuddet fortrinns-

vis minst 0,1 atom pr. enhetscelle, men er vanligvis ikke mer enn ca. 1,5 atomer pr. enhetscelle. Fortrinnsvis er underskuddet større enn ca. 0,2, og de mest tilfredsstillende resultater oppnås med magnesiumunderskudd på fra ca. 0,5 til 1 atom pr. enhetscelle med det foretrukne underskudd på ca. 0,7. Altså, når $b = 0$, er a fortrinnsvis ca. 5,3.

Et hvilket som helst magnesium- og litiumsalt kan brukes for innføring av disse kationer i løsningen, f.eks. magnesiumklorid, magnesiumsulfat, magnesiumnitrat og litiumklorid, -sulfat og -nitrat. Reaksjonsløsningen må holdes alkalisk gjennom den samtidige utfelling og må således inneholde tilstrekkelig alkali til nøytralisasjon av anioner som frigjøres under utfellingen, f.eks. for å nøytralisere sulfationer som frigjøres fra magnesiumsulfat. Man foretrekker derfor å tilsette mer enn den støkiometriske mengde alkali som er nødvendig for å nøytralisere anionene som er frigjort under reaksjonen og også anionet i leiremolekylet. Det foretrekkes en mengde som ligger mellom den støkiometriske mengde og ca. 3 ganger denne mengde, fortrinnsvis 1 1/2 ganger denne mengde.

Den samtidige utfelling fremkalles fortrinnsvis ved at man blander en varm løsning som inneholder magnesiumsaltet, og et litiumsalt som skal innbefattes, med en kald, silisiumholdig løsning. Denne kalde løsning inneholder vanligvis også alkaliet. Silisiumet kan innføres i form av et hvilket som helst egnet silikat. Tilsetningen av den ene løsning til den annen kan utføres raskt, eller langsomt, men man fant det tilfredsstillende å foreta tilsetningen over et tidsrom av ca. 20 minutter.

Egenskapene til det materiale som oppnås, synes ikke å variere mye med konsentrasjonen av reaksjonspartnerne, og heller ikke med konsentrasjonen av utfellingsproduktet. Imidlertid foretrekkes det av eksperimentelle grunner vanligvis å velge konsentrasjonene av reaksjonspartnerne slik at konsentrasjonen av utfellingsproduktet ikke er høyere enn ca. 5 vektprosent. Over denne verdi kan man oppleve vanskeligheter ved filtrering og vasking av utfellingsproduktet.

Etter at utfellingsproduktet har dannet seg, kan det kokes, før det oppvarmes under trykk, for å forenkle påfølgende behandling av utfellingsproduktet. Dette forenkler særlig vasking og filtrering av utfellingsproduktet. Kokeperioder på ca. 4 timer er funnet å være tilfredsstillende.

Oppvarmingen under trykk, som utføres i en autoklav, bør fortrinnsvis foregå ved et trykk av minst 7 kg/cm^2 (170°C)

hvis litium er til stede, med egnede trykk fra ca. 10 til 50 kg/cm² (186 til 263°C). Trykk fra 50 til 70 kg/cm² er fordelaktige når, som det skal henvises til heretter, et organisk derivat skal fremstilles etterpå. Imidlertid, når dette ikke er tilfelle, kan gode resultater oppnåes med trykk på fra 14 til 42 kg/cm² (198 til 254°C). Et egnet trykk er funnet å være ca. 28 kg/cm² (231°C). Når litium er fraværende, er de lavere trykk som er omtalt, ikke helt tilfredsstillende, og vanligvis må trykket være minst 17 kg/cm² (207°C). Et egnet trykkområde når litium ikke er til stede, er 35 til 70 kg/cm², med en foretrukken verdi på ca. 49. Imidlertid er det i alle tilfelle ingen kritisk øvre grense, og trykk på helt opp til 210 kg/cm² kan godt vise seg å være egnet i bestemte tilfelle som hjelpemiddel for å redusere den tid som er nødvendig for prosessen. Dette kan muliggjøre en kontinuerlig prosess, idet man mater og tapper gjennom passende konstruerte og arrangerte ventiler.

Autoklaveringen resulterer i krystallisasjon av det leirelignende mineral, og hvis den fortsettes for lenge, vil det bli for mye krystallisasjon, og de reologiske egenskaper av vandige dispersjoner av produktet påvirkes ugunstig. Autoklaveringen bør imidlertid, særlig når den utføres ved 28 kg/cm², fortsette i minst 1 time, men vanligvis er 8 timer lenge nok. Et foretrukket tidsrom er ca. 4 timer. Når derimot, som det skal henvises til mer detaljert senere, et organisk derivat skal fremstilles etterpå, kan det av og til foretrekkes å fortsette autoklaveringen i så mye som 24 timer.

Produktet fra autoklaveringen er vanligvis en suspensjon. Det faste stoff separeres vanligvis ved filtrering eller sentrifugering, og vaskes f.eks. med vann, for å fjerne løselige biprodukter, f.eks. natriumsulfat, fra den samtidige utfelling. Dette våte produkt kan så enten brukes, f.eks. i kjemisk reaksjon, som det er, eller det kan tørkes. Tørkingen kan f.eks. foregå ved oppvarming til 110°C i 16 timer.

I de følgende eksempler i overensstemmelse med oppfinnelsen viser eksemplene 1 og 2 fremstillingen av nye materialer ifølge oppfinnelsen som har et røntgenspektrum lik spektret for hektoritt, og som er fri for fluorid, men inneholder litium. Eksempel 2 illustrerer også variasjonen i Bingham Yield Value med økningen i elektrolytt. Eksempel 3 viser at når man øker litiuminnholdet til 1,75 atomer pr. enhetskrystall, synker Bingham Yield-verdien, og

eksempel 4 viser at litiuminnhold større enn 2 ikke gir noen merkbar Bingham Yield-verdi. Eksemplene 5 og 6 er eksempler på fremstilling av et materiale som er fritt for både litium og fluor. Eksempel 7 illustrerer en prosess med meget høyt trykk og kort varighet.

I alle eksemplene ble kationebyttekapasiteten til produktene målt ved hjelp av den metode som er utviklet av R. G. Mackenzie, i J. Colloid Sci., 6, 216 (1951).

Eksempel 1

130,7 g magnesiumsulfatheptahydrat og 2,97 g litiumklorid ble oppløst i 900 ml vann i en kolbe av ca. 5 liter kapasitet og oppvarmet til kokepunktet. I et separat kar ble 38,6 g natriumkarbonat oppløst i 900 ml vann, og 166 g natriumsilikatløsning som inneholdt 29 g SiO₂ og 8,8 g Na₂O pr. 100 g, ble tilsatt. Den andre løsningen ble tilsatt til den første, etter at det hadde dannet seg en hvit utfelling. Blandingen ble bragt til koking med tilbakeløpskjøling under effektiv røring. Etter 2 timers koking ble innholdet av kolben overført til en autoklav forsynt med en rører, oppvarmet i 1/2 - 1 time til 250°C, med et manometertrykk på 39,5 kg/cm² og holdt ved denne temperatur i 4 timer under kontinuerlig røring. Blandingen fikk så avkjøle seg til under 100°C, ble tømt ut av autoklaven, og de faste stoffer som var til stede, ble frafiltrert og vasket med springvann ved filtrering, inntil filtratet ikke viste merkbar sulfatreaksjon når man prøvde det med bariumkloridopløsning. Filterkaken ble tørket i tørkeskap ved 110°C i 16 timer og ble malt til pulver.

For dette produkt var $M = Na^+$, $a = 5,29$, $b = 0,47$, $c = 0,49$.

Ved dispergering av 2 g av pulveret i 100 ml varmt springvann (inneholdende 39 ppm Ca⁺⁺ og 4 ppm Mg⁺⁺) fant man at det etter avkjøling hadde dannet seg en hvit, gjennomskinnelig gel. Ved bruk av et rotasjonsviskosimeter (Fann VG-modell) målte man på denne dispersjonen følgende reologiske parametere:

Plastisk viskositet	13 centipoise
Bingham Yield Value	72 dyn/cm ²

Kationebyttekapasiteten ble funnet å være 0,59 mekv/g.

Røntgenanalyse ved hjelp av pulverdiffraksjonsmetoden viste at strukturen tilsvarte strukturen for naturlig hektoritt og at det ikke kunne påvises noe annet krystallinsk materiale. Differensialtermoanalyse ga et mønster som var likt det for naturlig hektoritt, idet det bare hadde endoterme topper i området 600-800°C.

Eksempel 2

Den samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, bortsett fra at man forandret mengden av bestemte komponenter. Således anvendte man 122,0 g magnesiumsulfatheksahydrat og 4,45 g litiumklorid.

For dette produkt var $M = \text{Na}^+$, $a = 5,03$, $b = 0,63$, $c = 0,78$.

Kationebyttekapasiteten var 0,67 mekv/g. Røntgenanalysen viste det samme mønster som for hektoritt og differensial-termoanalysen i området 600-800°C viste bare endoterme topper.

En dispersjon av 2 g av produktet i 100 ml varmt springvann ga etter avkjøling en nesten klar tiksotropisk gel som ga en plastisk viskositet på 18 centipoise og en BYV på 210 dyn/cm².

Denne dispersjons-BYV ble målt igjen etter tilsetning av forskjellige mengder natriumsulfat i form av en konsentrert løsning. Følgende resultater ble oppnådd:

Mengde av Na ₂ SO ₄ tilsatt som milliekvivalenter pr. liter dispersjon inneholdende 2% syntetisk leire	BYV (dyn/cm ²)
10	400
20	520
30	550
40	565
60	520
100	400
150	180

Eksempel 3

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 1 ble igjen fulgt, men mengden av magnesiumsulfatheptahydrat som ble brukt, var 105,0g og av litiumklorid 7,42 g.

For dette produktet var $M = \text{Na}^+$, $a = 4,63$,
 $b = 0,82$, $c = 1,42$, dvs. $b + c = 2,24$.

En dispersjon av 2 g av produktet i 100 ml varmt vann ga etter avkjøling en hvit, opak, tiksotropisk gel med en plastisk viskositet på 13 centipoise og en BYV på 38 dyn/cm². Kationebyttekapasiteten var 0,65 mekv/g. Røntgenanalysen ga hektorittmønsteret, men diffraksjonslinjene var mer diffuse enn dem som man fikk av produktene ifølge eksemplene 1 og 2. Differensial-termo-

analysen viste både endoterme og eksoterme topper i området 600 - 800°C, idet den eksoterme topp var skarp og relativt liten sammenlignet med den endoterme topp.

Eksempel 4

Igjen fulgte man den samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men mengden av magnesiumsulfatheptahydrat var 96,1 g, og av litiumklorid 8,90 g.

For dette produktet var $M = Na^+$, $a = 4,42$,
 $b = 0,92$, $c = 1,71$,
 dvs. $b + c = 2,63$.

Da 2 g av produktet ble dispergert i varmt vann, fant man at de faste stoffer satte seg nesten øyeblikkelig etter at omrøringen var opphørt, og det oppstod ingen tiksotropisk gel.

Kationebyttekapasiteten var 0,69 mekv/g. Røntgenanalysen ga et mønster som lignet hektoritt, men var meget diffust, med høy spredningsgrad som tydet på dårlig krystallisert eller amorft materiale. Differensial-termoanalysen viste både eksoterme og endoterme topper mellom 600-800°C. De to typene var av lignende størrelse.

Kjemikaliemengdene som ble brukt i eksemplene 1 - 4 ble beregnet for innføring av silisium, magnesium og litium i de følgende atomforhold:

<u>Eksempel</u>	<u>Si</u>	<u>Mg</u>	<u>Li</u>	<u>Bingham Yield Value</u>
1	8	5,3	0,70	72
2	8	4,95	1,05	210
3	8	4,25	1,75	38
4	8	3,90	2,10	0

Samtidig ble mengden av natriumkarbonat beregnet etter nedenstående formel:

$$W = 0,882 p \frac{(1,5r - 1)}{r},$$

hvor W er mengde i gram av Na_2CO_3 som er nødvendig for hver 100 g natriumsilikat som brukes, hvis konsentrasjonen av SiO_2 i natriumsilikat er p vektprosent og molforholdet mellom SiO_2 og NaOH er r.

Eksempel 5

Man fulgte den samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men mengden av magnesiumsulfatheptahydrat var 139,3 g, det ble ikke anvendt litiumklorid, og mengden av natriumkarbonat var 42,5 g.

For dette produktet var $M = Na^+$, $a = 5,09$, $b = 0$, $c = 1,38$.

En dispersjon av 2 g av produktet i 100 ml varmt vann ga etter avkjøling en nesten klar, farveløs, tiksotropisk gel med en plastisk viskositet på 12 centipoise og en BYV av 95 dyn/cm^2 . Kationebyttekapasiteten var 0,55 mekv/g. Røntgenanalysen viste det typiske hektorittmønster. Differensial-termoanalysen viste store eksoterme og endoterme toppe i området $600 - 800^\circ\text{C}$.

Kjemikalienes som ble brukt i dette eksempel, ble beregnet til innføring av silisium og magnesium i atomforholdet 8 : 5,65. Mengden av natriumkarbonat som ble tilsatt, var beregnet etter formelen i eksempel 4, pluss 10% overskudd.

Eksempel 6

125,7 g magnesiumsulfatheptahydrat ble oppløst i 630 ml vann og oppvarmet til kokepunktet. I et separat kar ble 38,7 g natriumkarbonat oppløst i 630 ml vann, og 166 g natriumsilikat av samme type som ble brukt i de andre eksempler, ble tilsatt i et tidsrum av 30 minutter. Blandingen ble kokt med tilbakeløpskjøling i 2 timer og derpå oppvarmet til 280°C (tilsvarende et manometertrykk av 70 kg/cm^2) og holdt ved denne temperatur i 4 timer under omrøring. Den påfølgende behandling var den samme som den som ble brukt i de foregående eksempler.

For dette produkt var $M = \text{Na}^+$, $a = 5,38$, $b = 0$, $c = 0,78$.

De reologiske parametere for produktet var:

Bingham Yield Value	152 dyn/cm^2
Plastisk viskositet	13 centipoise
Kationebyttekapasitet	0,63 mekv/g.

Etter tilsetning av litt konsentrert Na_2SO_4 -oppløsning for å øke elektrolyttinnholdet i løsningen til 45 mekv/l steg BYV til et maksimum av 382 dyn/cm^2 .

Eksempel 7

I dette eksempel ble til å begynne med den samme fremgangsmåte brukt som i eksempel 2, men mengden av vann som ble brukt for å lage de to løsninger, var 630 ml istedenfor 900 ml. Slurryen som inneholdt utfellingen, ble oppvarmet så hurtig som mulig til 336°C , tilsvarende 140 kg/cm^2 (total oppvarmningstid fra kokepunktet var $2 \frac{3}{4}$ timer), og den ble øyeblikkelig avkjølt hurtigst mulig ved at autoklaven stod i kaldt vann. Produktet ble derpå behandlet på samme måte som de andre preparatene, og man fant at det hadde følgende egenskaper:

BYV	40 dyn/cm^2
plastisk viskositet	5 centipoise.

Den maksimale BYV ved optimal elektrolyttkonsentrasjon var 475 dyn/cm^2 . Kationebyttekapasiteten var $0,70 \text{ mekv/g}$.

Eksempel 8

122 g magnesiumsulfatheptahydrat ble oppløst i 450 ml vann, og i et annet kar ble 166 g natriumsilikatløsning av den type som ble brukt i eksemplene 1 - 5, blandet med 450 ml vann. Oppløsning nr. 2 ble tilsatt til den første, og den resulterende utfelling ble vasket ved filtrering inntil den var sulfatfri. Det ble derpå tørket ved 110°C i 16 timer, malt og blandet med 600 ml 2n løsning av natriumhydroksyd. Den resulterende blanding ble overført til en autoklav og oppvarmet i 36 timer ved 240°C . Etter avkjøling ble det faste stoff vasket ved filtrering inntil filtratet var nesten alkalifritt. Til slutt ble produktet tørket ved 110°C og malt.

Ved dispergering av 2 g av produktet i varmt vann fant man at en del av materialet satte seg nesten øyeblikkelig, mens resten etter avkjøling dannet en hvit, opak, svak gel med en plastisk viskositet på 6 centipoise og en BYV på 14 dyn/cm^2 . Kationebyttekapasiteten var $0,55 \text{ mekv/g}$. Røntgenanalysen viste et komplekst mønster inneholdende svake og diffuse linjer for hektoritt og meget sterkere og skarpere linjer for i det minste én annen krystallinsk substans, hovedsakelig kvarts. Differensialtermoanalysen viste bare små eksoterme og endoterme topper mellom $600 - 800^\circ\text{C}$.

Mengden av kjemikalier som ble brukt til dette preparat, tilsvarer et Si/Mg-atomforhold på 1,6. Mengden av natriumhydroksyd er betydelig høyere enn den ekvivalente mengde av natriumkarbonat beregnet i overensstemmelse med formelen som ble gitt i eksempel 4.

Eksempel 9

I dette eksperiment var mengder og type av kjemikalier de samme som dem som ble brukt i eksempel 2, mens fremgangsmåten som ble fulgt, var den samme som i eksempel 8. Således ble magnesiumsulfat- og natriumsilikatløsningene blandet for å danne et utfellingsprodukt som derpå ble vasket, tørket og redispersert i 600 ml av en løsning som inneholdt natriumkarbonat og litiumklorid. Etter autoklaving, vasking, tørking og maling som i eksempel 8, ble produktet testet og ga resultater som var meget lik resultatene fra eksempel 8.

Plastisk viskositet i 2%-ig konsentrasjon	10 centipoise
Bingham Yield Value i 2%-ig konsentrasjon	14 dyn/cm^2
Kationebyttekapasitet	$0,69 \text{ mekv/g}$

Røntgenanalyse

Svakt hektoritt-,
sterkt kvartsmønster.

Differensial-termoanalyse

som i eksempel 8.

Alle de syntetiske, leirelignende mineraler som er blitt omtalt i detalj ovenfor, har et uorganisk kation M, men nyttige derivater hvor kationen er organisk, kan lages. Således kan de uorganiske materialer omdannes til nye syntetiske leiremineralorganofile produkter, hvor i det minste noen av de utskiftbare kationer består av ett eller flere organiske kationer utstyrt med organofile egenskaper. Disse nye organofile produkter kan fremstilles ved reaksjon mellom et av de nye syntetiske leiremineraler, enten før vasking, etter vasking eller etter tørking, i flytende, fortrinnsvis vandig, miljø, og en organisk forbindelse eller et salt av denne som i dette miljø fremkaller et organisk kation som er i stand til å gjennomgå en kationutveksling med den syntetiske leire. Det er å foretrekke at i det minste størstedelen av de utskiftbare kationer i det organofile produkt er av de spesifiserte organiske kationer.

Eksempler på organiske forbindelser eller salter av disse hvorfra slike kationer kan avledes, kan finnes blant organiske grupper av ammonium, fosfonium, stibonium, arsonium, oksonium og sulfonium.

Vanligvis er de kationer som er av primær viktighet for denne oppfinnelse, basert på nitrogen, dvs. de organiske ammoniumsalter. Eksempelvis omfatter denne gruppe av forbindelser saltene (inklusive de kvartære salter) av primære, sekundære og tertiære aminer, inklusive mono-, di-, tri- og polyaminer så vel som alifatiske, aromatiske, cykliske og heterocykliske aminer og substituerte derivater av disse. Andre én- eller flerverdige forbindelser som er av særlig verdi ved utførelsen av denne oppfinnelse, er de såkalte "Ethomeener" (Armour & Company Ethomeen er et varemerke). Disse forbindelser kan betraktes som tertiære aminer med en enkelt alkylgruppe og 2 polyoksyetylengrupper forbundet med nitrogenatomet. Likeledes er de såkalte "Ethoduomeener" (Armour & Company) også av verdi.

Fortrinnsvis har det organiske radikal som er til stede, minst 10 karbonatomer, ønsket er minst 12, og det er fordelaktig med minst 18. Forbindelsene kan ha opp til 30, 40 eller til og med 50 eller flere karbonatomer, beroende på oppnåeligheten av slike materialer.

Spesifikke eksempler på egnede organiske ammoniumkationer er dimetyldioktadecylammonium, trimetyloktadecylammonium,

dodecylammonium, heksadecylammonium, oktadecylammonium, dioktadecylmorfolinium, 1-propyl-2-oktadecyl-imidazolinium og bis(-2-hydroksyeyl)-oktadecylammonium. Disse kan brukes enkeltvis eller i kombinasjoner i den hensikt å produsere et organosilikat med ønskede egenskaper.

Når man ønsker en i vesentlig grad komplett kation-utveksling er det å foretrekke å anvende fra 0,9 til 1,4 ekvivalenter av det organiske kation, selv om man leilighetsvis finner det meget fordelaktig å bruke så mye som 1,7 til 1,8, og til og med opp til 2,2 ekvivalenter. Imidlertid kan de ovenfor angitte områder, når leiren er syntetisert ved høyere trykk, dvs. 49 - 70 kg/cm², være henholdsvis 0,6 til 1,4 og 1,0 til 2,2 ekvivalenter.

Produktet kan fraskilles ved de vanlige trinn som omfatter å fjerne vann og å tørke, og kan til slutt males hvis det er ønsket. Normalt vil produktet også bli vasket.

De beskrevne fremgangsmåter kan som startmateriale anvende tørket, syntetisk leire. Når imidlertid reaksjonen, som foretrukket, utføres i et vandig miljø, er det klart fordelaktig å anvende den vandige slurry, dvs. en kakeaktig masse, uten varmebehandling.

Visse kation-modifiserte leirarter i overensstemmelse med oppfinnelsen besitter oleofile og gelende egenskaper, noe som gjør at de er meget nyttige materialer ved fremstillingen av eksempelvis smørefett. Andre typer har evnen til å danne organosoler.

De følgende eksempler 10 til 14 er noen eksempler på fremstillingen av organiske derivater av de nye materialer ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 10

51,15 liter vann ble oppvarmet i autoklaven til kokepunktet, og 9,9 kg magnesiumsulfatheptahydrat og 0,4 kg litiumklorid ble oppløst i dette. En separat løsning ble tilberedt, som bestod av 51,15 liter vann og 13,5 kg natriumsilikat av den type som ble brukt i alle de andre eksemplene, og 4,7 kg vannfritt natriumkarbonat. Løsning nr. 2 ble gradvis tilsatt til den første løsning i autoklaven i løpet av 1 time. Blandingen ble derpå kokt ved atmosfæretrykk under kontinuerlig omrøring i 2 timer, hvorefter autoklaven ble forseglet og oppvarmet til 207°C (17 kg/cm²) i 4½ time. Den samme temperatur og det samme trykk ble opprettholdt i 8 timer, så ble oppvarmingen stanset og man lot blandingen avkjøle til under 100°C. Den ble derpå tappet ut av autoklaven.

1000 g av den uvaskede slurry fra autoklaven inneholdende 60 g syntetisk leire ble fortynnet med 2 liter varmt vann. En løsning av 50,8 g (1,1 ekvivalenter) av materialet som selges under handelsnavnet "Arquad" 2HT - 75%T (som er dimetyldioktadecylammoniumklorid 75% i isopropanol) i 1,5 liter varmt vann ble tilsett under heftig omrøring. Blandingen ble oppvarmet til kokepunktet, og man kunne da iaktta at det dispergerte faste stoff klumpet seg og bunnfalt ved henstand. Bunnfallet ble frafiltrert under vakuum, vasket med varmt vann inntil filtratet var vesentlig fritt for klorid og ble tørket ved 80°C i 2 timer. Man fikk et bløtt, pulverformet produkt som lett lot seg male til et fint pulver egnet for bruk ved fremstilling av smørefett.

Eksempel 11

Den samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 10 med den forskjell at autoklaveringen varte i 24 timer. Det resulterende bløtte, pulverformede produkt var enda bedre egnet for bruk ved fremstilling av smørefett.

Eksempel 12

Den samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 10 med den unntagelse at slurryen fra autoklaven ble vasket ved filtrering inntil filtratet var vesentlig fritt for sulfat. Filterkaken ble tørket ved 120°C i 8 timer og finmalt. 60 g av det tørkede faste stoff ble dispergert i 3 liter varmt vann under blanding i 15 minutter og ble blandet med en løsning av 50,8 g "Arquad" 2HT, idet man fortsatte fremstillingen som beskrevet i eksempel 10.

Man oppnådde igjen et bløtt, pulverformig produkt som lett lot seg male til et fint pulver egnet for bruk ved fremstillingen av smørefett.

Eksempel 13

Den samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 10 med den unntagelse at 74 g (1,7 ekvivalenter) av "Arquad" 2HT ble brukt. I dette tilfelle var det resulterende produkt egnet for produksjon av en organosol.

Eksempel 14

Det produkt som ble oppnådd i eksempel 6, ble omdannet til organofil form ved dispergering av 15 g tørr leire i 150 ml varmt vann, tilsetning av en løsning av 11,6 g "Arquad" 2HT i 375 ml varmt vann, og ved at man fortsatte fremstillingen som beskrevet i eksempel 10.

Produktet ble dispergert i en smøreolje med lav viskositet, og man fant at det i en konsentrasjon av 8 - 10% dannet seg stive smørefett, i konsistens lik de smørefettyper som er i handelen.

Vanligvis kan smørefett fremstilles ved at man blander de organiske ammoniumleirederivater, i en passende finfordelt form, med et overflateaktivt stoff og en smørefettbasisolje. Blandingen utføres fortrinnsvis som en mølleoperasjon og fortrinnsvis i to trinn, det første med en del av den nødvendige mengde av smørefettbasisolje, den andre med resten av oljen. Til slutt må smørefettet sentrifugeres for lettere å kunne fjerne innelukkede luftbobler.

Smørefettene innbefatter vanligvis en hovedmengde av en smørefett-basisolje og en mindre mengde, hensiktsmessig 2 til 29 vektprosent (passende 5 - 15% og fortrinnsvis 10%), av det organiske leirederivat.

De følgende eksempler 15 og 16 illustrerer henholdsvis fremstillingen av visse organiske leirederivater og bruken av disse materialer ved fremstilling av smørefett.

Eksempel 15

174 g lett spindelolje ("Carnea" 21) ble blandet med 4 g metylalkohol, og 29 g av det pulver som ble fremstilt tidligere i overensstemmelse med eksempel 10 ble tilsatt. Blandingen ble omrørt med en mikser med høy skjærekraft i 3 minutter og derpå kjørt gjennom en kolloidmølle hvis skjærende overflate ble stilt med 0,5 mm klaring. Etter mølleoperasjonen ble 150 g av det oppnådde smørefett, som hadde et tørrstoffinnhold på 14%, blandet med 60 g av lett spindelolje av samme type som tidligere brukt, for å sette ned tørrstoffinnholdet til 10%, og blandingen ble igjen kjørt i kolloidmøllen. Etter dette ble det oppnådde smørefett sentrifugert for å forenkle fjerningen av innesluttede luftbobler. Konsistensen av smørefettet ble testet ved hjelp av et Gallenkamp miniatyrpenetrometer ved bruk av en kjegle med en fast vinkel av 90° og med en totalvekt av 15,3 g. Man oppnådde en verdi av 30 (1/10 mm-enheter).

Eksempel 16

Ved fremstillingen av organosoler ifølge oppfinnelsen har den organiske ammoniumforbindelse som anvendes for reaksjon med den syntetiske svelleleire fortrinnsvis en kjedelengde av minst 18 C-atomer og brukes i en mengde av minst 1,5 ekvivalenter, fortrinnsvis ikke mer enn 2,2 og passende mellom 1,7 og 1,8. Men hvis den syntetiske leire er fremstilt ved høyere trykk, dvs.

49 - 70 kg/cm², så kan mengden av den anvendte ammoniumforbindelse være så lav som 1,0 ekvivalent.

Som resultat har produktet stort sett alle sine utskiftbare kationer som organiske kationer. Resten av kationene som tar del i reaksjonen (dvs. 50% eller større overskudd) holdes tilbake av leiren.

Det synes som om det har funnet sted en flerlags avleiring av organisk stoff på kiselsyrelaget i den syntetiske leirestruktur.

Slike organiske produkter er i stand til å danne organosoler med flytende alifatiske og aromatiske hydrokarboner, særlig petroleter, white spirit, benzen, toluen og xylen. De er organosoler med en dispers fase av vesentlig uorganisk innhold. Når organosolen blandes med vann eller en vandig løsning og ristes, dannes det en vandig emulsjon hvor den organiske væske vanligvis er den ytre fase.

Eksempelvis ble et organisk leirederivat fremstilt i overensstemmelse med eksempel 10 ovenfor, men under anvendelse av 74 g (1,7 ekvivalenter) av aminet.

Produktet ble fuktet med metylalkohol og dispergert i toluen i 8% konsentrasjon. En klar sol med lav viskositet dannes. Solen var stabil mellom 0°C og 100°C. Da en del av denne sol ble blandet med halvparten av sitt volum av vann og ristet i 1 minutt, oppnådde man en stiv emulsjon hvor den ytre fase var toluen.

Naturlig hektoritt danner ikke soler eller vann/organisk løsningsmiddel-emulsjoner.

De uorganiske svelleleirer ifølge oppfinnelsen, dvs. de hvor M er Na eller Li, kan brukes for seg selv, men innføringen i forskjellige media kan forenkles i bruk av et peptiserende middel.

Et annet trekk ved oppfinnelsen er at uorganiske leirearter med den angitte generelle formel og hvor M er Na eller Li, kan brukes i en sammensetning med opp til 25% (vekt av materialet) av ett eller flere peptiseringsmidler valgt fra alkalimetallsalter med flerverdige anioner. Som kation M foretrekkes Na⁺ eller Li⁺. Alternativt kan organiske materialer brukes som peptiserende midler, f.eks. quebracho eller et lignosulfonat.

Foretrukken mengde av peptiseringsmiddel er fra 3 - 12% (regnet på vekten av leiren), passende fra 5 til 10%, og fortrinnsvis 5% eller 6%. Disse mengder er særlig egnet når peptiseringsmidlet er tetranatriumpyrofosfat.

Blant andre peptiseringsmidler som kan anvendes, er det

produkt som selges under handelsnavnet "Calgon" og natriumtripolyfosfat. Vanligvis er de mest egnede peptiseringsmidler natriumsalter med flerverdige anioner, idet disse anionene er i stand til å danne enten komplekse eller uløselige salter med magnesium.

Disse sammensetninger kan bekvemt fremstilles ved tørrblanding av det syntetiske, leirelignende materiale og peptiseringsmidlet. Partikkelstørrelsen av den resulterende blanding er ikke kritisk, idet den hovedsakelig beror på anvendelsesområdet for blandingen.

Man kan finne det ønskelig at sammensetningene leilighetsvis også inneholder små mengder av ett eller flere tilsetningsstoffer, hvis egenskaper bestemmes av anvendelsesområdet for den endelige sammensetning.

Visse sammensetninger, f.eks. de hvor kationen M er Na^+ eller Li^+ , har den uventede egenskap at de har evne til å danne vesentlig gjennomskjinnelige, kolloidale dispersjoner i form av soler når de blandes med vann. Vandige soler enten laget fra disse sammensetninger, eller direkte fra komponentene, representerer et videre trekk ved oppfinnelsen og kan ha et totalt tørrstoffinnhold (syntetisk materiale + peptiseringsmiddel) av opp til 10%, selv om det normalt ligger på fra 2 til 6%. Slike soler kan ikke fås fra naturlig forekommende svelleleirer. I praksis gir solene en lett metode til innføring av den syntetiske svelleleire i det miljø hvor man trenger en slik leire.

Selv om fortynnede vandige dispersjoner av det slag som nettopp er beskrevet, ikke viser noen tiksotropi eller merkbar BYV, kan begge disse egenskaper utvikles ved blanding med spesifikke reagenser. En slik egenskap gjør en sammensetning og/eller en sol ifølge oppfinnelsen særlig egnet i emulsjonsmalinger, f.eks. polyvinylacetat-maling.

Man har i denne forbindelse faktisk funnet at sammensetningene er meget effektive geldannere, noe også de litiumholdige leirearter er når de anvendes uten det peptiserende middel.

En videre anvendelse for de syntetiske leirearter og blandinger av disse med et peptiserende middel er som bindemiddel for støpesand.

Det ble tatt prøver av natrium-leirer, alene og med 6% tetranatriumpyrofosfat. 5 deler av hvert ble blandet med 100 deler kvartssand og 3,5 deler vann, og derpå kjørt i mølle i 5 minutter.

En type av naturlig svelleleire som var å få i handelen, ble behandlet på samme måte.

Man fant at de to syntetiske leirearter som inneholdt sandblandinger, hadde en styrke i fersk tilstand (green strengths) som var 50% bedre enn styrken for den naturlige leire/sandblanding. Ildfastheten (slik den ble målt ved smeltepunktet i en elektrisk ovn av ildfast materiale) for alle prøver var vesentlig lik ved ca. 1300°C.

Et videre, meget viktig trekk ved denne oppfinnelse ligger i en videre anvendelse av blandingene av uorganisk svelleleire og peptiseringsmiddel som nettopp er beskrevet. Hvis man startér med slike blandinger - eller de separate ingredienser - kan man oppná nyttige pusseblandinger.

I henhold til denne egenskap ved oppfinnelsen omfatter en pusseblanding følgende komponenter:

- (a) Sement
- (b) Flyveaske og/eller annet fyllstoff.
- (c) Inntil en sum av 5 vektprosent (av den totale vekt av (a) + (b)) av ett eller flere av de syntetiske, uorganiske leirematerialer som beskrevet i britisk patentskrift 1 054 111 og/eller i denne søknad, og
- (d) inntil en sum av 5 vektprosent (basert på vekten av (c)) av ett eller flere peptiseringsmidler valgt fra alkalimetallsalter med flerverdige anioner.

Forholdet mellom sement og fyllstoff er passende i området 1:4 til 1:1 ønsket område er 1:3 til 1:2, fortrinnsvis ca. 1:2,3.

Det er ønskelig at det syntetiske leiremateriale er til stede i blandingen inntil ca. 1 vektprosent av summen av (a) + (b), fordelaktig fra 0,1 til 0,5 vektprosent.

Den totale mengde peptiseringsmiddel som anvendes, er passende i området 1 - 4 vektprosent av (c); ca. 2% er en fordelaktig mengde.

Slike sammensetninger er nyttige ved tunnelboring gjennom bløt grunn, for tetning av demninger, fjellsprekker og borehull, samt ved konstruksjon av skillevegger og andre permanente vannbarrierer.

Viktige egenskaper ved pusseblandinger, særlig slike som brukes ved tunnelboring, er : (I) De lar seg lett blande med vann eller annen egnet væske for dannelselse av en pumpbar slurry, (II) de begynner å størkne i løpet av ca. 1 time, (III) de er plastiske i inntil 12 - 16 timer, (IV) de størkner ferdig i løpet av 12 - 24

timer, (V) de har en sluttstyrke på 14 - 56 kg/cm², (VI) de krymper lite eller intet under størkningen, (VII) det er liten eller ingen utskillelse av vann under størkningen, (VIII) ingen utskillelse av faste stoffer i den størknede sement, (IX) fin porestruktur.

Vanligvis stilles lignende krav hvis blandingen, i stedet for å bli brukt som puss, skal brukes til prefabrikerte tunnel-boringssegmenter. I dette tilfelle må imidlertid den endelige størketid (for fjerning fra støpeformen) være kortere og sluttstyrken høyere.

Pussen som brukes ved tunnelboring etc, er vesentlig vandige blandinger av sement, fyllstoff og en svelleleire. Imidlertid må svelleleiren i alle kjente tilfelle gelatineres på forhånd for å kunne brukes, og dette innebærer et eget trinn i fremstillingen av en vandig puss. Det ideelle ville være å tørrblande alle de nødvendige komponenter, slik at man bare behøver å tilsette vann for å lage den vandige puss. Dette er nå mulig ved hjelp av det syntetiske silikat i henhold til oppfinnelsen.

En spesielt fordelaktig pussblanding inneholder (i vekt-deler) flyveaske - 70, sement - 30, syntetisk leiremateriale - 0,12 og tetranatriumpolyfosfat - 2% basert på vekten av syntetisk leire.

Flyveaske er pulverisert aske fra kraftverkbrensel (B.S.S. 3892:1965).

Ved tillagingen av en vandig puss fra tørrblandingen trenger man normalt ca. 35 til 55 vektdele vann. Med den spesielle sammensetning som det er henvisning til i forrige avsnitt, er 40 - 45 dele passende, beroende på finheten av fyllstoffet, særlig når dette er flyveaske.

Det følgende eksempel illustrerer dette trekk ved oppfinnelsen:

Eksempel 17

I følgende tabell kan man sammenligne de oppnådde resultater med de ni egenskaper som angitt ovenfor.

Forskjellige betegnelser er anvendt i de resultater som er angitt nedenfor, og de har følgende betydninger:

Konsistens

- A Den nylig blandede puss er tykk, kan røres med glass-stav, men kan ikke helles.
- B Kan så vidt helles fra begerglass som en kontinuerlig masse.
- C Tynn pasta.

122012

22

Vasketap

Støpeformene ble stilt på adsorberende papir og eventuell væske som utskilte seg under begynnende størkningsperiode, viste seg som en våt flekk rundt basis.

- A - Intet
- B - Spor
- C - Noe
- D - Meget

Mulighet for fjerning fra støpeformen.

Etter 1 time ble det gjort et forsøk for å fjerne prøvestykket fra støpeformen. Ja betyr at prøvestykket ikke syntes å være deformert eller ha rast sammen. Akkurat, betyr at det ble lett deformert, men kunne stå støtt når det ble støttet opp. De videre kommentarer er tydelige nok.

Penetrasjon.

Denne ble målt på overflaten av prøvestykket etter 1 time, idet man brukte en plastkjegle som veide 15,4 g, og hadde 45° halv romvinkel. Den konvensjonelle flytegrense (yield strength) ble beregnet som følger:

$$s = \frac{123}{p} \text{ kg/cm}^2,$$

hvor p = avlest penetrasjon i 1/10 mm's enheter.

Deformasjon.

Deformering i størkningsperioden ble notert som følger:

- A = ingen påviselig forandring
- B = meget liten deformering
- C = tydelig merkbar deformering
- D = betydelig deformering
- E = ingen form (lot seg ikke fjerne etter 1 time)

Struktur.

Prøvestykkene måtte kuttet av i begge ender for å gi 76 mm høye sylindere for måling av styrke ved hjelp av en triaksial skjærtester. Samtidig ble finheten av porestrukturen notert.

- A = meget gode, jevne, fine porer
 - B = god
 - C = brukbar
 - D = dårlig (noen meget store porer)
 - E = intet prøvestykke (lot seg ikke fjerne etter 1 time).
- For de eksperimenter som er angitt i tabellen, ble

pussblandingen først laget og så ble vann tilsatt gradvis under kontinuerlig blanding til den ønskede konsentrasjon. De resulterende vandige pussblandinger ble fylt i sylindriske prøvestykkeformer av 38 mm diameter, føret med tynn gummi.

De følgende tabeller viser effekten av tilsetning av syntetisk leire, med eller uten tetranatriumpolyfosfat, på egenskapene til portlandsement/flyveaske, med forskjellige begynnelseskonsistenser.

Tabell I gir informasjon om en spesiell type syntetisk leire, fremstilt i henhold til eksempel 2, og tabell II om 2 kvaliteter av naturlig hektoritt som selges under handelsnavnene "BEN-A-GEL" og "BEN-A-GEL EW".

Tomrom i tabellene viser at det ikke ble foretatt noen måling.

Tabell I

Sement- flyve- aske	Syntetisk leire, % av tørr vekt	Tetra- natrium- polyfos- fat, % av synt. leire	Vann % av tørr vekt	Konsis- tens	Væske- tap	Fjernbar- het etter 1 time	Penetra- sjonsstyr- ke (kg/ cm ²) et- ter 1 time	Defor- mering	Struk- tur	Skjærstyrke (kg/cm ²) 1 dag 7 dager	Diver- se
50	0,12	2	45	C	C	Nei	0,17	E	E	37	121
40	0,12	2	45	C	B	Akkurat	0,04	B	B	15	99
30	0,12	2	45	C	A	"	0,07	B	A	0	80
25	0,12	2	45	C	B	"	0,07	B	A	0	38
20	0,12	2	45	C	C	"	0,06	B	A	0	0
10	0,12	2	45	C	D	"	0,04	D	A	0	0
30	0	0	40	A	A	Nei	0,06	E	E		
"	0	0	42,5	B	A	"	0,04	E	E		
"	0	0	45	C	A	"	0,01	E	E		
"	0,04	0	35	A	A	Akkurat	0,20	B	C	30	
"	0,04	0	40	B	A	Nei	0,04	E	E		
"	0,04	0	45	C	B	"		E	E		
"	0,12	0	35	A	A	Akkurat	0,42	C	C	30	132
"	0,12	0	40	B	A	"	0,04	C	A	7,4	96
"	0,12	0	45	C	B	"		B	A	4,4	65
"	0,20	0	37,5	A	C	"	0,11	D	B	27	120
"	0,20	0	40	B	C	ikke helt	0,13	E	E		
"	0,20	0	45	C	C	"		E	E		
30	0,12	0	40	B	A	Akkurat	0,04	C	A	7,4	98
"	0,12	1	42,5	B	B	"	0,21	C	A	8,9	
"	0,12	2	43,5	B	B	"	0,25	C	A	10	
"	0,12	4	43,5	B	B	"	0,27	C	A	8,9	
"	0,12	6	43,5	B	B	"	0,27	C	A	7,4	
30	0,12	0	45	C	A	Akkurat		B	A	4,4	65
"	0,12	1	45	C	A	"		B	A	13	65
"	0,12	2	45	C	A	"		B	A	10	
"	0,12	4	45	C	A	"		B	A	8,9	

Tabell II

Sement: flyve- aske	Synte- tisk leire, % av tørr vekt	tetra- natrium- polyfos- fat, % av synt. leire.	Vann % av tørr vekt.	Konsis- tens.	Veske- tap.	Fjernbar- het etter 1 time.
30:70	0,06	0	46	C	D	Nei
"	0,12	0	46	C	D	"
"	0,20	0	46	C	D	"
"	0,30	0	46	C	D	"
"	0,12	1	46	C	D	"
"	0,12	2	46	C	D	"
"	0,30	2	46	C	D	"
"	0,30	4	46	C	D	"
"BEN-A-GEL"						
"	0,06	0	45	C	D	Nei
"	0,12	0	46	C	D	"
"	0,2	0	46	C	D	"
"	0,3	0	46	C	D	"
"	0,12	1	46	C	D	"
"	0,12	2	46	C	D	"
"	0,30	1	46	C	D	"
"	0,30	2	46	C	D	"
"	0,30	4	46	C	D	"
"BEN-A-GEL-EW"						
"	0,06	0	45	C	D	Nei
"	0,12	0	46	C	D	"
"	0,2	0	46	C	D	"
"	0,3	0	46	C	D	"
"	0,12	1	46	C	D	"
"	0,12	2	46	C	D	"
"	0,30	1	46	C	D	"
"	0,30	2	46	C	D	"
"	0,30	4	46	C	D	"

forts.....

Tabell II, fortsettelse

Sement: flyve- aske.	Penetra- sjonsstyr- ke ₂ (kg/ cm ²) et- ter 1 time.	Defor- mering.	Struktur.	Skjærstyrke (kg/cm ²) 1 dag	Skjærstyrke (kg/cm ²) 7 dager	Diver- se
30:70	0,028	D	A	5,9	44	Forskjel- lige leirer
"	0,035	D	A	7,4		
"	0,007	D	A	3,7	37	
"	0,014	D	A	3,0	24	
"		D	A	4,4	37	
"	0,014	D	A	4,4	52	
"	0,014	D	A	4,4	4,4	
"	0,014	D	A	0	1,5	
"		D	A	8,2		
"		D	A	10		
"		D	A	12		
"	0,014	D	A	8,9		
"	0,042	D	A	8,9	37	
"	0,021	D	A	12	52	
"	0,007	D	A	4,4	37	
"	0,035	D	A	1,5	50	
"	0,014	D	A	1,5		

Man kan trekke følgende konklusjoner fra tabellen ovenfor:

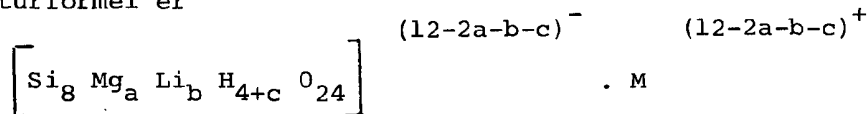
Tilsetning av de syntetiske leirearter forbedrer størkningen av pussen i den retning at blandinger, som til å begynne med er tynne og pumpbare, størkner tilstrekkelig godt i løpet av 1 time til å kunne fjernes fra støpeformen og allikevel forbli plastiske nesten en hel dag. Slike blandinger størkner ikke i løpet av 1 time uten den syntetiske leire. Det optimale innhold er ca. 0,12%, beregnet på tørrstoff.

Med tilsetningen av 0,12% syntetisk leire kan blandinger med varierende forhold mellom sement og flyveaske, ned til ca. 25 - 30% sement, gi vanligvis tilfredsstillende resultater. Hvis man bruker en lavere andel av sement, størkner pussen fremdeles meget godt i løpet av 1 time, men er for svak etter 24 timer.

Naturlig hektoritt ("Ben-a-Gel" og "Ben-a-Gel EW") som brukes i 30:70-sement/flyveaske-blandinger, bevirker noen forbedringer av størkningen, men ikke tilstrekkelig til å gi en blanding som størkner i løpet av 1 time. Den optimale tilsetning er ca. 0,12% med hensyn til syntetisk leire, men tilsetning av fosfat resulterer ikke i noen videre fordel. Andre fordeler ved syntetiske leireblandinger er (a) mindre væsketap og (b) mindre deformering etter fjerning fra støpeformen den første dagen.

P a t e n t k r a v :

1. Syntetisk silikat med en struktur som ligner strukturen hos leiremineraler av smektitt-typen, egnet for bruk som gelatineringsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at den generelle strukturformel er



hvor M er et natrium-, et litium- eller en ekvivalent av et organisk kation,

verdien av a, b og c er slik at enten

$$\begin{aligned} & a < 6; b > 0; c > 0; \\ \text{og} & b+c < 2; \quad |(a+b+c-6)| < 2 \\ \text{eller} & a < 6; b=0, \quad \pm c < 2; \\ \text{og} & |a+c-6| < 2 \end{aligned}$$

og kationebytte-kapasiteten er ca. 50 til 120 mek/100 g, mens Bingham Yield Value er mellom 50 og 250 dyn/cm², målt som en 2% dispersjon i vannledningsvann.

2. Syntetisk silikat som angitt i krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at det organiske kation er et organisk ammoniumkation med fortrinnsvis minst 10 karbonatomer.

3. Fremgangsmåte for fremstilling av et syntetisk silikat som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d samtidig utfelling fra en vandig løsning av en natriumforbindelse som holdes ved pH 8 til 12,5 og som inneholder et vannløselig magnesiumsalt, et silisiumavgivende materiale, f.eks. et silikat, og eventuelt et litiumsalt, hvert i en mengde som er beregnet slik at de nødvendige verdier av a og c oppnås, videre at man uten først å tørke eller vaske dette utfellingsprodukt oppvarmer det til en temperatur under 370°C og et trykk på minst 7 kg/cm², fortrinnsvis 49 til 70 kg/cm², skiller det resulterende faste stoff fra vannfasen, vasker for å fjerne løselige biprodukter, og tørker, samt at man eventuelt etter vaskingen eller etter tørketrinnet omsetter produktet med en litiumforbindelse eller med et organisk salt, fortrinnsvis et organisk ammoniumsalt med kjedelengde 10 til 18 karbonatomer, hvorved det utbyttebare kation M erstattes med litium eller en ekvivalent til det organiske kation.

Anførte publikasjoner: -