



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041718

(51)⁷ C01B 33/24; A61K 47/02

(13) B

(21) 1-2016-02081

(22) 07/11/2014

(86) PCT/JP2014/079551 07/11/2014

(87) WO/2015/068793 14/05/2015

(30) 2013-232622 09/11/2013 JP

(45) 25/11/2024 440

(43) 25/08/2016 341A

(73) TOMITA PHARMACEUTICAL CO.,LTD. (JP)

85-1, Aza Maruyama Akinokami Seto-cho, Naruto-shi, Tokushima 771-0360, Japan

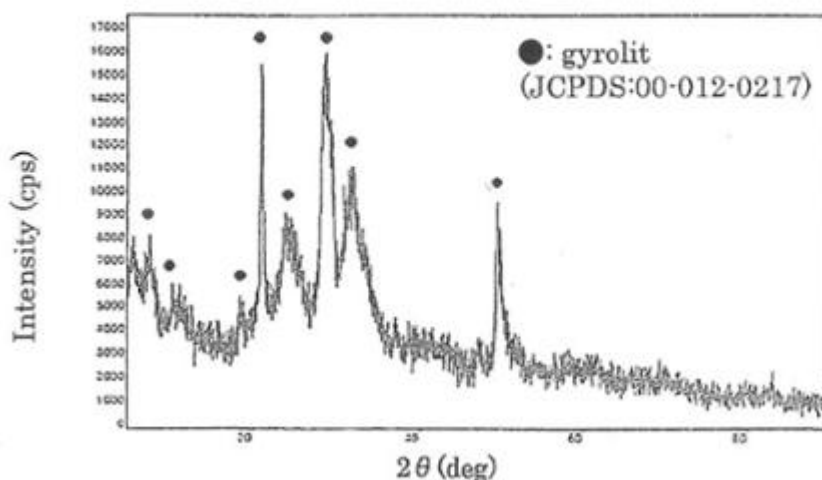
(72) TSUMURA, Yuuta (JP); KAMAI, Kazuki (JP); KONISHI, Yukinori (JP);
TAMAGAWA, Kazuhiko (JP).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK
CO., LTD.)

(54) HỢP CHẤT CANXI SILICAT LOẠI GYROLIT DẠNG BỘT CÓ ĐỘ HẤP THỤ
DẦU CAO VÀ ĐƯỜNG KÍNH HẠT LỚN, VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NÓ

(57) Sáng chế đề xuất hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột có kích thước hạt tương
đối lớn, ngoài ra còn có khả năng hấp thụ dầu cao và độ bền hạt cao.

Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo sáng chế có (1) độ hấp thụ dầu ít nhất bằng
2,8ml/g, (2) đường kính hạt trung bình ít nhất bằng 40 μ m, và (3)) trong quá trình xử lý khi
hợp chất canxi silicat loại gyrolit được cho vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu
xạ laser trong khoảng thể tích nhiễu xạ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn ở tốc
độ dòng bằng 32,5ml/s trong 5 phút, sự thay đổi đường kính hạt trung bình tính theo phần
trăm sau khi xử lý so với đường kính hạt trung bình trước khi xử lý nhỏ hơn hoặc bằng
15%.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột, và phương pháp sản xuất nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Canxi silicat là hợp chất đã được biết đến từ lâu, và tồn tại cả ở dạng sản phẩm tự nhiên và sản phẩm tổng hợp. Dạng tinh thể của canxi silicat bao gồm gyrolit, volastonit và tobermorit. Canxi silicat được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm không chỉ vật liệu xây dựng (tấm ốp cách nhiệt, vật liệu chịu lửa, vật liệu cách nhiệt, v.v.), mà còn, ví dụ là, chất phụ gia dược phẩm, chất phụ gia thực phẩm, chất độn, chất làm đặc, chất làm mờ và chất mang. Trong số các loại canxi silicat khác nhau, canxi silicat mà có khả năng hấp thụ dầu cao, cụ thể là, được sử dụng làm chất phụ gia dược phẩm, như tá dược, chất mang, chất gắn kết và chất làm rắn, ngoài ra chúng còn được sử dụng làm chất mang cho chất lỏng trong lĩnh vực mỹ phẩm hoặc lĩnh vực công nghiệp. Cụ thể, chúng được sử dụng làm chất mang cho chất khử oxy.

Trong số các phương pháp thông thường đã biết để sản xuất hợp chất canxi silicat này có phương pháp sản xuất canxi silicat hoặc composit canxi silicat-thạch cao được bộc lộ trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số S56-5317, trong đó phương pháp này được đặc trưng bởi việc bao gồm các bước trộn và cho thạch cao và silicat kim loại kiềm phản ứng trong môi trường nước, rửa chất rắn thu được ở bước phản ứng, chuyển chất rắn thu được ở bước rửa thành huyền phù đặc, xử lý thủy nhiệt huyền phù đặc thu được ở bước tạo huyền phù đặc, và tách canxi silicat hoặc composit canxi silicat-thạch cao thu được ở bước xử lý thủy nhiệt.

Ngoài ra, đơn yêu cầu cấp patent Nhật số S54-93698, 2013-87052, H06-239611 và H09-30812 bộc lộ phương pháp sản xuất canxi silicat bằng cách xử lý thủy nhiệt huyền phù đặc trong nước gồm có hợp chất silicat và hợp chất canxi. Ngoài ra, đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2003-144113 và patent Nhật số 4305664 mô tả phương pháp thu được hợp chất canxi silicat dạng hạt có kích thước hạt lớn với đường kính hạt trung bình ít nhất bằng 100 μ m bằng cách bổ sung chất gắn kết và các chất tương tự vào bột canxi silicat, và thực hiện quá trình xử lý như trộn và tạo hạt.

Canxi silicat được tạo ra bằng các phương pháp này có cấu trúc tinh thể loại gyrolit (trừ khi được nêu theo cách khác, dưới đây gọi là “canxi silicat loại gyrolit”), cụ thể là có thể tích riêng toàn khối lớn và độ hấp thụ dầu lớn so với các dạng tinh thể khác của canxi silicat. Do đó, canxi silicat loại gyrolit được sử dụng trong các ứng dụng làm chất phụ gia để ngăn ngừa sự bám dính và cải thiện sự chảy của chất loại ẩm, chất mang để ngâm tẩm chất lỏng, chất hỗ trợ sự tạo hình dạng, chất hấp phụ, chất phụ gia thực phẩm, chất phụ gia dược phẩm, và sản xuất dược phẩm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, bột canxi silicat loại gyrolit thông thường có khả năng hấp thụ dầu cao, kích thước hạt nhỏ và hầu hết chúng ở dạng được chia mịn, gây ra khả năng sử dụng kém. Đó là, nếu khả năng chảy của bột kém trong quá trình đổ đầy bột có sử dụng máy nạp liệu sẽ nảy sinh các vấn đề như sự phân tán bột cao. Để cải thiện khả năng sử dụng, có lợi cho bột là cần chứa hạt có đường kính lớn và hơn nữa điều cơ bản đối với hạt tạo ra bột là phải có hình dạng gần như hình cầu.

Có thể hình dung được là kích thước hạt lớn có thể thu được bằng cách thực hiện công đoạn trộn/tạo hạt như tạo hạt đảo trộn, tạo hạt ép đùn hoặc tạo hạt nén khô có sử dụng bột. Tuy nhiên, trong thực tế khi thực hiện quá trình tạo hạt trong lúc duy trì độ bền hạt đã cho, hạt phải chịu áp lực vật lý trong quá trình tạo hạt, và kết quả của quá trình này là phần bên trong của vật liệu được tạo hạt đặc lại, làm

giảm sự hấp thụ dầu. Mặt khác, nếu vật liệu dạng hạt được tạo ra theo cách này để ưu tiên hấp thụ dầu và không đặc chắc, thì sẽ không đạt được độ bền cần thiết. Hạt kiểu như vậy dễ dàng phân rã, làm cho nó không thể duy trì kích thước hạt lớn và làm cho vật liệu chuyển thành dạng bột, kết quả của quá trình này là khả năng sử dụng không được cải thiện. Vấn đề này là tương tự ngay cả trong trường hợp vật liệu canxi silicat dạng hạt được sử dụng làm chất mang (chất hấp thụ chất lỏng). Với nguyên liệu canxi silicat loại gyrolit dạng hạt thông thường, ở bước ngâm tẩm trong đó chất lỏng hoặc chất tương tự được ngâm tẩm hoặc ở bước tạo hạt tiếp sau, xuất hiện các vấn đề như chảy chất lỏng đã được ngâm tẩm vì độ hấp thụ dầu thấp.

Do đó, có nhu cầu phát triển bột canxi silicat loại gyrolit mà, không cần đến bước tạo hạt đặc biệt, có kích thước hạt lớn, cũng như có khả năng hấp thụ dầu cao và độ bền hạt cao, và do đó có thể có khả năng sử dụng tốt. Tuy nhiên, cho đến nay, bột canxi silicat loại gyrolit có chất lượng đặc biệt này vẫn chưa được phát triển.

Do đó, đối tượng của sáng chế là đề xuất hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột có kích thước hạt tương đối lớn, còn có cả khả năng hấp thụ dầu cao và độ bền hạt cao.

Các tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu rộng rãi để giải quyết các vấn đề nêu trên. Kết quả là, họ đã phát hiện ra rằng bột canxi silicat được tạo ra bằng một phương pháp cụ thể có các tính chất rất tốt, và do đó có thể đạt được các mục đích nêu trên.

Do đó, sáng chế đề cập đến hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột sau đây, và phương pháp sản xuất canxi silicat loại gyrolit dạng bột này:

1. Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột có:

(1) độ hấp thụ dầu ít nhất bằng 2,8ml/g;

(2) đường kính hạt trung bình ít nhất bằng 40 μ m; và

(3) trong quá trình xử lý khi hợp chất canxi silicat loại gyrolit được cho vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu xạ laze trong khoảng thể tích nhiễu xạ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn ở tốc độ dòng bằng 32,5ml/s trong 5 phút, sự thay đổi đường kính hạt trung bình tính theo phần trăm sau khi xử lý so với đường kính hạt trung bình trước khi xử lý nhỏ hơn hoặc bằng 15%.

2. Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo mục 1, có góc nghiêng nhỏ hơn hoặc bằng 45° .

3. Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo mục 1, chứa hạt thu được bằng phương pháp sấy phun.

4. Phương pháp sản xuất hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(1) điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi bằng cách thêm và trộn thạch cao và hợp chất canxi không phải là thạch cao cùng với nhau trong dung môi trong nước;

(2) trộn nguyên liệu lỏng chứa canxi với nguyên liệu chứa axit silixic để thu được sản phẩm phản ứng;

(3) cho huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng tham gia phản ứng tổng hợp thủy nhiệt để thu được canxi silicat loại gyrolit; và

(4) sấy phun chất lỏng phân tán chứa canxi silicat loại gyrolit để thu được bột canxi silicat loại gyrolit.

5. Phương pháp sản xuất theo mục 4, trong đó hàm lượng hợp chất canxi không phải là thạch cao nằm trong khoảng từ 0,11 đến 1,99 mol cho mỗi mol thạch cao.

6. Phương pháp sản xuất theo mục 4, trong đó hợp chất canxi không phải là thạch cao là ít nhất một trong số 1) canxi hydroxit, và 2) hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit.

7. Phương pháp sản xuất theo mục 6, trong đó hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit là ít nhất một trong số các hợp chất canxi clorua, canxi nitrat và canxi oxit.

8. Phương pháp sản xuất theo mục 4, trong đó phương pháp này không bao gồm bước tạo hạt ngoài bước sấy phun.

9. Phương pháp sản xuất theo mục 4, trong đó hợp chất nhôm được cho vào nguyên liệu lỏng chứa canxi và/hoặc nguyên liệu chứa axit silixic.

10. Phương pháp sản xuất theo mục 4, trong đó canxi silicat loại gyrolit dạng bột thu được bằng cách đó là hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo mục 1.

11. Sản phẩm bao gồm hợp chất hóa học được mang trên canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3.

12. Dược phẩm chứa hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3.

Lợi ích của sáng chế

Nhờ sáng chế, có thể tạo ra hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột mà mặc dù có kích thước hạt tương đối lớn, có thể có độ hấp thụ dầu tốt và độ cứng hạt thích hợp. Đó là, canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo sáng chế có kích thước hạt tương đối lớn và hơn nữa có cả khả năng hấp thụ dầu cao và độ bền hạt cao.

Trong canxi silicat loại gyrolit thông thường, để tăng khả năng sử dụng trong lúc thỏa mãn các tính chất hấp thụ dầu, cần tăng kích thước hạt bằng các công đoạn như trộn và tạo hạt. Ngược lại, canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo sáng chế có kích thước hạt tương đối lớn và độ bền hạt cao mà không cần trải qua các công

đoạn như trộn và tạo hạt, cho phép duy trì được kích thước hạt lớn. Kết quả là, sự xuất hiện của bụi do sự phân rã hạt có thể được giảm một cách có hiệu quả, cho phép có khả năng sử dụng cũng như tính chảy rất tốt. Ngoài ra, do canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo sáng chế có khả năng hấp thụ dầu cao, các ứng dụng không bị giới hạn, nên có thể áp dụng trong rất nhiều ứng dụng.

Ngoài ra, theo phương pháp sản xuất theo sáng chế, do thạch cao và hợp chất canxi không phải là thạch cao được sử dụng cùng với nhau dưới dạng chất ban đầu và hạt được điều chế bằng cách sấy phun chất lỏng phân tán chứa canxi silicat loại gyrolit được tổng hợp bằng cách sử dụng phối hợp như vậy, phương pháp này có thể sản xuất hiệu quả canxi silicat loại gyrolit dạng bột có kích thước hạt tương đối lớn và còn có khả năng có đồng thời độ bền hạt cao, độ hấp thụ dầu cao và tính chảy cao.

Do đó, canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo sáng chế có khả năng hấp thụ dầu cao, độ cứng hữu hiệu và kích thước hạt lớn có thể được sử dụng trong các ứng dụng canxi silicat đã biết hoặc thương mại và các ứng dụng tương tự. Đặc biệt, khi có các tính chất như vậy, việc sử dụng được ưu tiên có thể là sử dụng trong chất phụ gia dược phẩm, chất phụ gia thực phẩm, nguyên liệu thô cho mỹ phẩm và sản phẩm hóa học. Canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo sáng chế là đặc biệt lý tưởng làm chất mang (ví dụ, chất hấp thụ chất lỏng), hoặc làm tá dược, chất gây rã, chất kết dính hoặc các chất tương tự trong dược phẩm. Ví dụ, việc sử dụng được ưu tiên có thể là làm chất mang (chất hấp thụ chất lỏng) trong dược phẩm chứa canxi silicat theo sáng chế và hoạt chất có dược tính, và trong chất khử oxy và các chất tương tự.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là đồ thị thể hiện kết quả thu được bằng cách thực hiện phép phân tích nhiễu xạ tia X trên mẫu thu được từ Ví dụ 3.

FIG.2 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu thu được từ Ví dụ 3;

FIG.3 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu thu được từ Ví dụ 5;

FIG.4 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu thu được từ Ví dụ so sánh 1;

FIG.5 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu thu được từ Ví dụ so sánh 2
và

FIG.6 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu thu được từ Ví dụ so sánh 3.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Canxi silicat loại gyrolit dạng bột

Canxi silicat loại gyrolit theo sáng chế (dưới đây còn được gọi là “canxi silicat theo sáng chế”) là canxi silicat loại gyrolit dạng bột, khác biệt ở chỗ, có:

(1) độ hấp thụ dầu ít nhất bằng 2,8ml/g;

(2) đường kính hạt trung bình ít nhất bằng 40 μ m; và

(3) trong quá trình xử lý khi canxi silicat loại gyrolit được cho vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu xạ laze sao cho rơi vào khoảng thể tích nhiễu xạ (giá trị DV (diffraction volumn)) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn ở tốc độ dòng bằng 32,5ml/s trong 5 phút, sự thay đổi đường kính hạt trung bình tính theo phần trăm sau khi xử lý so với đường kính hạt trung bình trước khi xử lý nhỏ hơn hoặc bằng 15%. Do đó, canxi silicat theo sáng chế khác biệt ở chỗ canxi silicat tinh thể trong đó dạng tinh thể (cấu trúc tinh thể) là cấu trúc tinh thể loại gyrolit và ở chỗ có cả độ hấp thụ dầu tốt và độ cứng thích hợp mặc dù có kích thước hạt tương đối lớn.

Như nêu trên, canxi silicat theo sáng chế có dạng tinh thể (cấu trúc tinh thể) đó là cấu trúc tinh thể loại gyrolit. Điều này có thể được xác nhận, ví dụ bằng đỉnh xuất hiện ở góc nhiễu xạ riêng (2 θ) từ các kết quả của phép phân tích nhiễu xạ tia X, như được thể hiện trên FIG.1.

Chế phẩm chứa canxi silicat theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó có cấu trúc tinh thể loại gyrolit, mặc dù thông thường nó có thể là loại có công thức chung $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (trong đó m và n là số dương, và $0,1 \leq m \leq 10$, n là số dương.). Do đó, các thành phần không phải là canxi silicat theo sáng chế (canxi silicat loại gyrolit), như silic dioxit vô định hình và các chất tương tự, cũng có thể có mặt miễn là chúng không có ảnh hưởng gần như bất lợi theo sáng chế.

Canxi silicat theo sáng chế có độ hấp thụ dầu ít nhất bằng 2,8ml/g, và tốt hơn là ít nhất bằng 3,0ml/g. Ở độ hấp thụ dầu dưới 2,8ml/g, khi canxi silicat được sử dụng, ví dụ, làm chất mang đối với nhiều loại chất hóa học khác nhau (thuốc, v.v.) có các tính chất vật lý-hóa học đã cho, do lượng các chất mà có thể được mang bị giới hạn, các tính chất và đặc tính cho mỗi đơn vị thể tích được mong đợi của các chất hóa học này không đạt được một cách hoàn toàn. Không có hạn chế về giới hạn trên về độ hấp thụ dầu, mặc dù giới hạn trên này thường được điều chỉnh ở giá trị khoảng 6,0ml/g.

Đường kính hạt trung bình của canxi silicat theo sáng chế có thể được điều chỉnh một cách thích hợp, ví dụ, theo các ứng dụng được dự tính và và phương pháp sử dụng canxi silicat theo sáng chế, nhưng có thể ít nhất bằng 40 μm , và có thể tốt hơn là ít nhất bằng 60 μm , và tốt hơn nữa là ít nhất bằng 70 μm . Do canxi silicat theo sáng chế có đường kính hạt tương đối lớn, bột có khả năng sử dụng rất tốt có thể được tạo ra. Trong lĩnh vực này, nhờ một phần vào sự thật là, để thu được vật liệu canxi silicat loại gyrolit dạng hạt có độ bền hạt đã cho và còn có đường kính hạt lớn, như vật liệu dạng hạt được tạo ra bằng phương pháp tạo hạt không phải là sấy phun, vật liệu canxi silicat dạng hạt thông thường như vậy là đặc, điều đó làm cho nó khó đạt được độ hấp thụ dầu có lợi thích hợp. Ngược lại, lợi ích chính của canxi silicat theo sáng chế là ở chỗ mặc dù nó có đường kính hạt tương đối lớn, nó có cả độ hấp thụ dầu tốt và độ cứng thích hợp. Không có giới hạn về giới hạn trên của đường kính hạt trung bình của canxi silicat theo sáng chế, mặc dù giới hạn trên

của đường kính hạt trung bình thường khoảng $1500\mu\text{m}$, và có thể được điều chỉnh tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng $500\mu\text{m}$, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng $300\mu\text{m}$.

Canxi silicat theo sáng chế, trong quá trình xử lý khi canxi silicat được cho vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu xạ laze, có giá trị DV có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn ở tốc độ dòng bằng $32,5\text{ml/s}$ trong 5 phút, mức thay đổi đường kính hạt trung bình tính theo phần trăm sau khi xử lý so với đường kính hạt trung bình trước khi xử lý (dưới đây được viết tắt đơn giản là “phần trăm thay đổi”) nhỏ hơn hoặc bằng 15%, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 10%. Giá trị này càng thấp, các hạt càng bền với sự phân rã, cho thấy rằng độ bền của hạt sẽ cao hơn và độ bền cao hơn như vậy kéo dài ngay cả trong môi trường nước. Do đó, đây là phương pháp đánh giá hữu hiệu, cụ thể là khi giả định rằng canxi silicat theo sáng chế sẽ được sử dụng làm chất mang (chất mang hấp thụ chất lỏng). Đó là, hạt canxi silicat theo sáng chế (bột) có lợi thế về độ bền hạt rất cao và bền với sự phân rã, và hơn nữa làm cho chúng có thể được sử dụng tốt dưới dạng chất mang (chất hấp thụ chất lỏng). Do canxi silicat theo sáng chế có thể duy trì đường kính hạt gần như là như nhau chính là đường kính hạt ngay sau khi sấy phun, bụi tạo ra bởi sự phân rã hạt có thể được giảm thiểu một cách hữu hiệu, kết quả của việc này là có thể khả năng sử dụng cao đó là lợi thế của đường kính hạt lớn cần được duy trì.

Tốt hơn, nếu canxi silicat theo sáng chế gồm có hạt thu được bằng cách sấy phun, và tốt hơn nữa là canxi silicat loại gyrolit thu được bằng phương pháp sản xuất theo sáng chế được mô tả dưới đây trong phần 2.

Canxi silicat theo sáng chế có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau theo cùng một cách như canxi silicat loại gyrolit thông thường. Ví dụ, nó có thể được sử dụng một cách thích hợp làm chất mang để hỗ trợ các chất hóa học (thành phần khử oxy, chất hoạt hóa xúc tác, hoạt chất của thuốc, v.v.), hoặc làm tá dược (hoặc chất độn) có mặt trong các chế phẩm thuốc. Chúng có thể được sử

dụng bằng cùng các phương pháp như canxi silicat loại gyrolit thông thường. Do đó, các sản phẩm trong đó hợp chất hóa học được mang trên canxi silicat theo sáng chế, và các chế phẩm thuốc chứa canxi silicat theo sáng chế cũng được bao hàm bởi sáng chế.

2. Phương pháp sản xuất canxi silicat theo sáng chế

Canxi silicat theo sáng chế có thể được sản xuất một cách thích hợp, cụ thể là, bằng phương pháp sản xuất được mô tả dưới đây. Đó là, canxi silicat theo sáng chế có thể được sản xuất một cách thích hợp bằng phương pháp sản xuất canxi silicat loại gyrolit dạng bột, khác biệt ở chỗ, bao gồm các bước:

(1) điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi bằng cách thêm và trộn cùng với thạch cao và hợp chất canxi không phải là thạch cao trong dung môi trong nước (bước điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi);

(2) trộn nguyên liệu lỏng chứa canxi với nguyên liệu chứa axit silixic để thu được sản phẩm phản ứng (bước phản ứng);

(3) cho huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng tham gia phản ứng tổng hợp thủy nhiệt để thu được canxi silicat loại gyrolit (bước xử lý thủy nhiệt); và

(4) sấy phun chất lỏng phân tán chứa canxi silicat loại gyrolit để thu được bột canxi silicat loại gyrolit (bước sấy phun).

Bước điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi (Ca)

Ở bước điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi, nguyên liệu lỏng chứa canxi được điều chế bằng cách thêm và trộn thạch cao và hợp chất canxi không phải là thạch cao trong dung môi trong nước.

Thạch cao được sử dụng có thể giống với loại được sử dụng trong quá trình sản xuất canxi silicat đã biết. Ví dụ, có thể sử dụng thạch cao anhydrit, thạch cao

hemihydrat, thạch cao dihydrat và các loại tương tự. Theo sáng chế, việc sử dụng thạch cao dihydrat là đặc biệt được ưu tiên.

Hợp chất canxi không phải là thạch cao (dưới đây còn được gọi là “hợp chất canxi thứ hai”) không bị giới hạn cụ thể, với điều kiện đó là hợp chất chứa canxi. Ví dụ, hydroxit, muối (muối axit hữu cơ hoặc muối axit vô cơ) và các chất tương tự có thể được sử dụng. Cụ thể hơn, việc sử dụng được ưu tiên, ví dụ, có thể là canxi hydroxit, và ngoài ra hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit. Cụ thể là, ít nhất một trong số các hợp chất canxi oxit, canxi clorua, canxi nitrat và các hợp chất tương tự có thể được sử dụng làm hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit. Theo phương pháp sản xuất theo sáng chế, bằng cách sử dụng hợp chất canxi thứ hai làm nguồn canxi cũng như thạch cao, canxi silicat theo sáng chế được mô tả trên đây trong phần 1 có thể dễ dàng thu được. Đó là, hạt có đường kính hạt lớn và hơn nữa có cả độ hấp thụ dầu cao và độ bền hạt lớn có thể được tạo ra, kết quả của việc đó là có thể thu được canxi silicat loại gyrolit dạng bột có các tính chất tạo bụi giảm và khả năng sử dụng rất tốt.

Tỷ lệ pha trộn của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai không bị giới hạn cụ thể, mặc dù hàm lượng của hợp chất canxi thứ hai cho mỗi mol thạch cao tốt hơn là được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 0,11 đến 1,99 mol, và tốt hơn nữa là từ 0,2 đến 1,5 mol. Bằng cách điều chỉnh tỷ lệ pha trộn theo cách này, có thể điều chế được hạt có được khả năng hấp thụ dầu và tính chảy cao và cũng có độ bền hạt cao.

Nguyên liệu lỏng chứa canxi thu được bằng cách thêm và trộn thạch cao và hợp chất canxi thứ hai trong dung môi trong nước. Ít nhất một dung môi được chọn từ nước và dung môi hữu cơ tan trong nước có thể được sử dụng làm dung môi trong nước. Các ví dụ minh họa về dung môi hữu cơ tan trong nước mà có thể được sử dụng bao gồm rượu như metanol, etanol và propanol, và cả axeton và các chất tương tự. Trong quá trình thực hành sáng chế, việc sử dụng nước là đặc biệt

được ưu tiên. Lượng dung môi trong nước được sử dụng không bị giới hạn cụ thể và thường có thể được điều chỉnh thích hợp sao cho nồng độ chất rắn của nguyên liệu lỏng là nằm trong khoảng từ 1 đến 30% trọng lượng, và tốt hơn là từ 1 đến 20% trọng lượng.

Ngoài ra, trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, thạch cao và hợp chất canxi thứ hai có thể được hòa tan trong dung môi trong nước, hoặc có thể ở trạng thái phân tán. Cụ thể là, hợp chất canxi thứ hai cần được hòa tan trong dung môi trong nước.

Bước phản ứng

Ở bước phản ứng, nguyên liệu lỏng chứa canxi và nguyên liệu chứa axit silixic được trộn với nhau để thu được sản phẩm phản ứng.

Nguyên liệu chứa axit silixic được sử dụng có thể giống với nguyên liệu được sử dụng trong quá trình sản xuất canxi silicat đã biết. Ví dụ, natri silicat, kali silicat, dung dịch keo lỏng silic oxit hoặc các nguyên liệu tương tự có thể được sử dụng.

Tỷ lệ pha trộn của nguyên liệu chứa axit silixic và nguyên liệu lỏng chứa canxi có thể được điều chỉnh theo cách này để thu được canxi silicat mong muốn. Ví dụ, theo lượng tỷ lệ, tốt hơn là tỷ lệ mol Si/Ca có thể được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,9, và tốt hơn nữa là từ 1,5 đến 2,3.

Các chất thô khác (chất phụ gia) có thể tùy ý có mặt trong hệ phản ứng sao cho chúng không ảnh hưởng bất lợi đến lợi ích của sáng chế. Ví dụ, chất điều chỉnh độ pH như axit clohydric, axit sulfuric hoặc natri hydroxit có thể được sử dụng.

Cụ thể, trong thực hành sáng chế, từ quan điểm về việc thu được canxi silicat loại gyrolit dạng bột đáng tin cậy hơn có các tính chất được thể hiện trong phần 1 nêu trên, tốt hơn là đối với thành phần nhôm được đưa vào trong nguyên liệu lỏng chứa canxi và/hoặc nguyên liệu chứa axit silixic. Hợp chất nhôm có thể được sử

dụng làm nguồn thành phần nhôm. Ví dụ về hợp chất nhôm bao gồm ít nhất một hợp chất được chọn từ muối nhôm, nhôm hydroxit và nhôm oxit. Cụ thể hơn, việc sử dụng được ưu tiên có thể được thực hiện ít nhất bằng một hợp chất nhôm được chọn từ natri aluminat, nhôm clorua và nhôm hydroxit. Trong trường hợp thành phần nhôm được đưa vào, hàm lượng của nó, được biểu hiện dưới dạng tỷ lệ mol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ trong nguyên liệu thô, tốt hơn là được điều chỉnh ở giá trị ít nhất bằng 0,002, và tốt hơn nữa là được điều chỉnh ít nhất bằng 0,003. Giới hạn trên trong tỷ lệ mol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ có thể được điều chỉnh thích hợp, ví dụ, theo việc sử dụng dự định của canxi silicat, mặc dù nói chung giới hạn trên có thể được điều chỉnh ở giá trị khoảng 0,04.

Nguyên liệu lỏng chứa canxi và nguyên liệu chứa axit silixic (tùy ý chứa các thành phần khác) được trộn với nhau theo các tỷ lệ pha trộn đã cho. Bằng cách đó chúng phản ứng với nhau, cho phép thu được sản phẩm phản ứng ở dạng huyền phù đặc trong nước. Tốt hơn là nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh một cách thích hợp, mặc dù không bị giới hạn cụ thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 5 đến 100°C, và đặc biệt là từ 5 đến 40°C. Về môi trường khí quyển của phản ứng, phản ứng này có thể được thực hiện ngoài trời (ở áp suất khí quyển). Thời gian phản ứng có thể được điều chỉnh thích hợp theo nhiệt độ phản ứng và các yếu tố khác. Sản phẩm phản ứng có thể thu được theo cách này từ các nguyên liệu nêu trên.

Huyền phù đặc trong nước thu được đưa trực tiếp như vừa thu được đến bước tổng hợp thủy nhiệt hoặc có thể được đưa đến bước tổng hợp thủy nhiệt sau khi điều chỉnh nồng độ của chất rắn. Theo cách khác, huyền phù đặc trong nước có thể được tách rắn-lỏng để thu được chất rắn (sản phẩm phản ứng), và sau đó tùy ý sản phẩm phản ứng có thể được rửa bằng nước và các chất tương tự, sau đó dung môi trong nước có thể được thêm ở dạng tinh khiết vào sản phẩm phản ứng sao cho lại điều chế được huyền phù đặc trong nước mà sau đó được đưa vào bước xử lý thủy nhiệt. Dung môi trong nước được sử dụng trong trường hợp sau có thể giống

như dung môi trong nước được sử dụng trong bước điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi.

Bước xử lý thủy nhiệt

Ở bước xử lý thủy nhiệt, canxi silicat loại gyrolit thu được bằng cách cho huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng tham gia phản ứng tổng hợp thủy nhiệt.

Bằng cách cho huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng tham gia phản ứng tổng hợp thủy nhiệt, thu được canxi silicat loại gyrolit có công thức chung $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (trong đó m và n là số dương, và $0,1 \leq m \leq 10$, n là số dương).

Hàm lượng chất rắn của huyền phù đặc trong nước tham gia vào bước xử lý thủy nhiệt có thể được điều chỉnh một cách thích hợp, mặc dù hàm lượng này thường được điều chỉnh ở giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 30% trọng lượng, và tốt hơn là từ 3 đến 20% trọng lượng.

Theo phương pháp sản xuất theo sáng chế, để tạo ra canxi silicat loại gyrolit, tốt hơn là nhiệt độ của phản ứng tổng hợp thủy nhiệt nằm trong khoảng từ 150 đến 250°C. Nếu nhiệt độ này quá thấp, sự hình thành của canxi silicat loại gyrolit sẽ tốn nhiều thời gian. Mặt khác, nếu nhiệt độ này quá cao, sẽ không tạo ra đủ canxi silicat loại gyrolit. Thời gian phản ứng thay đổi theo nhiệt độ phản ứng và các yếu tố khác, nhưng nói chung có thể được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 1 đến 50 giờ.

Do phản ứng tổng hợp thủy nhiệt liên quan đến việc xử lý huyền phù đặc trong nước ở nhiệt độ cao ít nhất bằng 150°C, nó được thực hiện trong hệ phản ứng kín và trong điều kiện áp suất. Do đó, bước xử lý thủy nhiệt thường được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng chịu áp (ví dụ, nồi hơi).

Bước sấy phun

Ở bước sấy phun, bột canxi silicat loại gyrolit thu được bằng cách sấy phun chất lỏng phân tán chứa canxi silicat loại gyrolit (chất lỏng phân tán trong nước).

Huyền phù đặc trong nước thu được ở bước xử lý thủy nhiệt có thể được sử dụng trực tiếp dưới dạng chất lỏng phân tán chứa canxi silicat loại gyrolit, hoặc bước sấy phun có thể được thực hiện sau khi điều chỉnh nồng độ chất rắn của huyền phù đặc trong nước. Theo cách khác, huyền phù đặc trong nước có thể được tách rắn-lỏng và sau đó chất rắn (canxi silicat loại gyrolit) thu được có thể tùy ý được rửa bằng nước và các chất tương tự, sau đó dung môi trong nước có thể được thêm một cách tinh khiết vào canxi silicat loại gyrolit sao cho lại điều chế được huyền phù đặc trong nước mà sau đó huyền phù đặc thu được này được sấy phun. Dung môi trong nước được sử dụng có thể giống như dung môi trong nước được sử dụng trong bước điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi.

Nếu cần, chất lỏng phân tán có thể được đưa vào bước sấy phun sau khi bổ sung vào đó thành phần thứ ba sao cho nó không gần như không gây ảnh hưởng bất lợi đến lợi ích của sáng chế. Ví dụ, thành phần thứ ba được sử dụng có thể là hợp chất vô cơ như canxi silicat mà không phải là canxi silicat loại gyrolit, silica gel và sắt; rượu như etanol và glyxerol; chất gắn kết như hợp chất tổng hợp có trọng lượng phân tử cao, hợp chất xenluloza tan và hợp chất polyme tự nhiên; các chất hóa học như hợp chất có các tính chất khử bao gồm axit ascorbic hoặc các chất tương tự; và chất hấp phụ như cacbon hoạt tính.

Không có sự giới hạn về nồng độ chất rắn của chất lỏng phân tán, mặc dù nồng độ này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 20%, và tốt hơn nữa là từ 3 đến 10%. Bằng cách điều chỉnh nồng độ chất rắn trong khoảng này, hạt canxi silicat loại gyrolit có đường kính hạt lớn có thể được tạo ra một cách đáng tin cậy hơn.

Điều kiện sấy phun là không bị giới hạn một cách cụ thể, mặc dù người ta thường mong muốn thực hiện quá trình sấy phun bằng cách sử dụng đĩa hoặc đầu phun ở nhiệt độ đầu vào tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 500°C, và tốt hơn

nữa là từ 150 đến 450°C, và ở nhiệt độ đầu ra nằm trong khoảng từ 50 đến 200°C, và tốt hơn nữa là từ 50 đến 180°C. Trong quá trình sấy phun, thiết bị sấy phun đã biết hoặc hiện được bán trên thị trường có thể được sử dụng. Bằng cách sấy phun thể phân tán của canxi silicat loại gyrolit được tổng hợp bằng cách sử dụng cả thạch cao và hợp chất canxi thứ hai có thể thu được một cách hiệu quả canxi silicat loại gyrolit dạng bột có độ hấp thụ dầu cao và độ bền hạt cao, và còn có đường kính hạt tương đối lớn.

Nếu cần, các công đoạn như phân loại có thể được thực hiện trên canxi silicat loại gyrolit vừa thu được. Tuy nhiên, để duy trì một cách đáng tin cậy các tính chất nêu trên, mong muốn rằng bước tạo hạt không phải là sấy phun không được thực hiện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả đầy đủ hơn dưới đây bằng các ví dụ và ví dụ so sánh, mặc dù phạm vi của sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này. Trừ khi được nêu theo cách khác, trong các ví dụ, % được hiểu là % trọng lượng.

Ví dụ 1

Thiết bị phản ứng được nạp 0,231kg thạch cao dihydrat và 0,149kg canxi hydroxit, đưa khối lượng của hỗn hợp phản ứng đến giá trị 10,16kg bằng nước, và việc khuấy trộn vừa đủ được thực hiện. Sau đó, 1,6kg natri silicat JIS số 3, 0,143kg natri hydroxit 48% và 0,0164kg natri aluminat được thêm vào ở áp suất khí quyển ở 15°C và việc khuấy trộn vừa đủ được thực hiện, bằng cách đó điều chế được huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng. Tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai ở thời điểm này bằng 1:1,5 (bước phản ứng). Và sau đó, sản phẩm phản ứng được lọc, sau đó sản phẩm phản ứng được rửa bằng nước (bước rửa bằng nước). Sau đó, nước được cho vào bã trong nước tạo ra, bằng cách đó điều chế được huyền phù đặc trong nước có hàm lượng chất rắn bằng 5%

trọng lượng. Huyền phù đặc này được cho vào trong nồi hơi và bước xử lý thủy nhiệt được thực hiện ở trạng thái được đệm kín khí ở 200°C trong 3,5 giờ (bước xử lý thủy nhiệt). Sau khi hoàn thành bước xử lý thủy nhiệt, bước sấy phun được thực hiện bằng máy sấy phun (model R-2, mua được từ Sakamoto Giken Co., Ltd.) ở nhiệt độ đầu vào 200°C và nhiệt độ đầu ra 50°C và tốc độ quay của đĩa bằng 10000rpm (bước sấy phun). Quy trình này tạo ra mẫu của ví dụ 1 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,6).

Ví dụ 2

Ngoài việc sử dụng 0,288kg thạch cao dihydrat và 0,124kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:1), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 2 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,8).

Ví dụ 3

Ngoài việc sử dụng 0,385kg thạch cao dihydrat và 0,083kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0,5), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 3 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,9).

Ví dụ 4

Ngoài việc sử dụng 0,433kg thạch cao dihydrat và 0,062kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0,3), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 4 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,9).

Ví dụ 5

Ngoài việc sử dụng 0,481kg thạch cao dihydrat và 0,041kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi

thứ hai bằng 1:0,2), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 5 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,3).

Ví dụ 6

Ngoài việc sử dụng 0,385kg thạch cao dihydrat và 0,164kg canxi clorua dihydrat làm nguyên liệu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0,5), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 6 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,3).

Ví dụ 7

Ngoài việc sử dụng 0,385kg thạch cao dihydrat và 0,264kg canxi nitrat tetrahydrat làm chất ban đầu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0,5), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 7 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,3).

Ví dụ 8

Ngoài việc sử dụng 0,553kg thạch cao dihydrat và 0,079kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0,3), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ 8 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,8).

Ví dụ 9

Ngoài việc thực hiện bước sấy phun bằng cách sử dụng thiết bị sấy phun khác (model OUDL-16, mua được từ Ohkawara Kakohki Co., Ltd.) ở nhiệt độ đầu vào 250°C, nhiệt độ đầu ra 125°C và tốc độ quay của đĩa bằng 15000rpm, các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 3, tạo ra mẫu của ví dụ 9.

Ví dụ 10

Ngoài việc thực hiện bước sấy phun bằng cách sử dụng thiết bị sấy phun khác (model OUDL-16, mua được từ Ohkawara Kakohki Co., Ltd.) ở nhiệt độ đầu

vào 250°C, nhiệt độ đầu ra 125°C và tốc độ quay của đĩa bằng 20000rpm, các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 3, tạo ra mẫu của ví dụ 10.

Ví dụ 11

Thiết bị phản ứng được nạp 117kg thạch cao dihydrat và 10kg canxi hydroxit, đưa khối lượng của hỗn hợp phản ứng đến giá trị 2464kg bằng nước, và việc khuấy trộn vừa đủ được thực hiện. Và sau đó, 370kg natri silicat JIS số 3, 34kg natri hydroxit 48% và 4kg natri aluminat được thêm vào ở áp suất khí quyển ở 15°C và việc khuấy trộn vừa đủ được thực hiện, bằng cách đó điều chế huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng. Tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai ở thời điểm này bằng 5:1 (bước phản ứng). Sau đó, sản phẩm phản ứng được lọc bằng cách sử dụng máy lọc ép, sau đó sản phẩm phản ứng được rửa bằng nước (bước rửa bằng nước). Tiếp đó, nước được cho vào bã trong nước tạo ra, bằng cách đó điều chế được huyền phù đặc trong nước có hàm lượng chất rắn bằng 7% trọng lượng. Huyền phù đặc này được cho vào trong nồi hơi và bước xử lý thủy nhiệt được thực hiện ở trạng thái kín khí ở 200°C trong 3,5 giờ (bước xử lý thủy nhiệt). Sau khi hoàn thành bước xử lý thủy nhiệt, bước sấy phun được thực hiện bằng cách sấy phun đĩa bằng máy sấy phun (model ODT-62 Spray Dryer, mua được từ Ohkawara Kakohki Co., Ltd.) ở nhiệt độ đầu vào 280°C và nhiệt độ đầu ra 100°C và tốc độ quay của đĩa bằng 7000rpm (bước sấy phun). Thu được mẫu của ví dụ 11 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,2) từ buồng của thiết bị sấy phun.

Ví dụ 12

Sau bước sấy phun trong ví dụ 11, chất khô tách ra bằng xyclon được thu hồi, tạo ra mẫu của ví dụ 12 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,1).

Ví dụ 13

Các bước tương tự như trong ví dụ 11 được thực hiện cho tới bước xử lý thủy nhiệt. Ở bước sấy phun, ngoài việc thực hiện bước sấy phun ở nhiệt độ đầu

vào 380°C và nhiệt độ đầu ra 140°C bằng cách làm khô ở đầu phun của máy sấy phun, các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 11, tạo ra mẫu của ví dụ 13 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,2).

Ví dụ so sánh 1

FLORITE R (Lot No: S1001E, mua được từ Tomita Pharmaceutical Co., Ltd.) được sử dụng làm mẫu. Mẫu này, là tương đương với FLORITE R của Tokuyama Corporation trước đây, là canxi silicat có hình dạng petaloit (corolloit) và chứa canxi silicat loại gyrolit và silic dioxit vô định hình (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,3; đường kính hạt trung bình bằng 33 μ m).

Ví dụ so sánh 2

FLORITE R (số lô: S1001E) của ví dụ so sánh 1 được sử dụng để tạo hạt nén khô (áp suất cán 15MPa; tốc độ cán 5rpm; tốc độ trục vít 20rpm) bằng cách sử dụng máy cán (TF-MINI Type II, mua được từ Freund Corporation), và kích thước hạt được điều chỉnh bằng cách cho vật liệu dạng hạt đi qua rây có cỡ lỗ rây 30 trên máy dao động. Sau đó, nguyên liệu được phân loại trên rây có cỡ lỗ rây 80 và rây 140 có cỡ lỗ rây, và tỷ lệ của vật liệu dạng hạt khô còn lại trên rây 140 có cỡ lỗ rây được thu hồi, bằng cách đó tạo ra mẫu của ví dụ so sánh 2 (đường kính hạt trung bình, 160 μ m).

Ví dụ so sánh 3

Ngoài việc sử dụng chỉ 0,577kg thạch cao dihydrat làm nguyên liệu canxi thô (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ so sánh 3 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,3).

Ví dụ so sánh 4

Ngoài việc sử dụng chỉ 0,248kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi thô (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 0:1), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ so sánh 4 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,5).

Ví dụ so sánh 5

Ngoài việc sử dụng 0,192kg thạch cao dihydrat và 0,166kg canxi hydroxit làm nguyên liệu canxi thô (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:2), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ so sánh 5 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 1,8).

Ví dụ so sánh 6

Ngoài việc sử dụng 0,525kg thạch cao dihydrat và 0,023kg canxi hydroxit làm chất ban đầu canxi (tỷ lệ pha trộn (tỷ lệ mol) của thạch cao và hợp chất canxi thứ hai bằng 1:0,1), các bước tương tự được thực hiện như trong ví dụ 1, tạo ra mẫu của ví dụ so sánh 6 (tỷ lệ mol Si/Ca bằng 2,2).

Ví dụ thử nghiệm 1

Tỷ lệ mol Si/Ca, đường kính hạt trung bình, đường kính hạt trung bình sau khi xử lý, phân trăm thay đổi đường kính hạt trung bình, độ hấp thụ dầu, góc nghỉ, thể tích riêng toàn khối và mẫu nhiều xạ bột tia X được đo đối với mỗi mẫu thu được trong các ví dụ và ví dụ so sánh. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1 và 2. Ngoài ra, việc minh họa các kết quả của phép phân tích nhiễu xạ bột tia X, FIG.1 thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X thu được đối với mẫu thu được trong Ví dụ 3. Các FIG.2 đến 6 thể hiện các kết quả của phép phân tích hiển vi điện tử quét trên các mẫu thu được trong các ví dụ 3 và 5 và ví dụ so sánh 1, 2 và 3. Các phương pháp này được sử dụng để thực hiện các phép đo tương ứng được mô tả dưới đây.

(1) Tỷ lệ mol Si/Ca

(1-1) Xác định định lượng silic dioxit

Mẫu cần phân tích được làm khô và khoảng 0,4g được cân chính xác và cho vào trong cốc mỏ, sau đó 20ml nước và 10ml axit percloric được thêm vào và hỗn hợp này được gia nhiệt cho đến khi khói màu trắng bay ra. Sau đó, cốc mỏ được đậy bằng kính đồng hồ và gia nhiệt tiếp trong 15 phút. Sau khi hỗn hợp trong cốc mỏ nguội, 30ml nước được thêm vào và hỗn hợp này được lọc bằng giấy lọc định lượng (loại 5C), sau đó phần còn lại được rửa bằng 1 lít nước nóng. Phần lọc và chất lỏng rửa được gộp lại, tạo ra chất lỏng A. Phần còn lại trên giấy lọc được cho cùng với giấy lọc vào chén nung platin và làm khô từ từ trong điều kiện sử dụng nhiệt, tro hóa, và gia nhiệt mạnh ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 900 đến 1000°C. Sau đó, phần còn lại được để nguội trong máy hút ẩm và trọng lượng W (g) được xác định. Sau đó, 5 giọt axit sulfuric và 15ml axit flohydric được thêm vào phần còn lại, sau đó phần còn lại được gia nhiệt cẩn thận đến khô, sau đó gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 1000°C tới trọng lượng không đổi và để nguội trong máy hút ẩm, sau đó trọng lượng w (g) được xác định. Hàm lượng silic dioxit được tính từ công thức sau.

$$\text{Hàm lượng silic dioxit (\%)} = [(W \text{ (g)} - w \text{ (g)}) / \text{trọng lượng của mẫu được thu hồi (g)}] \times 100$$

(1-2) Xác định định lượng canxi oxit

Chất lỏng A thu được trong quá trình xác định định lượng silic dioxit được trung hòa bằng dung dịch natri hydroxit 1mol/l và, trong lúc khuấy trộn dung dịch trung hòa, khoảng 10ml dung dịch EDTA 0,05mol/l được thêm vào bằng cách sử dụng buret 50ml. Và sau đó 15ml dung dịch natri hydroxit 1mol/l và 300mg xanh hydroxynaphtol được thêm vào, và việc chuẩn độ được thực hiện bằng dung dịch EDTA 0,05mol/l. Thời gian khi màu tím-hơi đỏ của dung dịch hoàn toàn biến mất và dung dịch chuyển thành màu xanh dương là thời điểm cuối phản ứng. Thể tích chuẩn độ V (ml) được đọc ở thời điểm này, và hàm lượng được xác định từ công thức được thể hiện dưới đây.

1ml dung dịch EDTA 0,05mol/l = 2,804mg CaO

Hàm lượng canxi oxit (%) = $[2,804 \text{ (mg/ml)} \times V \text{ (ml)} \times F/\text{trọng lượng của mẫu được thu hồi (mg)}] \times 100 \text{ (%)}$

trong đó F: phân đoạn dung dịch EDTA 0,05mol/l

(1-3) Tỷ lệ mol Si/Ca

Tỷ lệ mol Si/Ca được tính từ công thức dưới đây bằng cách sử dụng giá trị thu được bằng cách xác định định lượng nêu trên.

Tỷ lệ mol Si/Ca = (hàm lượng silic dioxit (%)/trọng lượng phân tử của silic dioxit)/(hàm lượng canxi oxit (%)/trọng lượng phân tử của canxi oxit)

(2) Đường kính hạt trung bình, đường kính hạt trung bình sau khi xử lý, và phần trăm thay đổi đường kính hạt trung bình

(2-1) Đường kính hạt trung bình

Mẫu được nạp vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu xạ laser (MT 3300 EXII, mua được từ Microtrac) sao cho giá trị DV nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn ở tốc độ dòng bằng 32,5ml/s trong 10 giây, sau đó phép đo được thực hiện hai lần trong nước tinh khiết trên thời gian đo trong mỗi trường hợp là 20 giây và giá trị trung bình của hai giá trị D_{50} được tính. Quá trình này được thực hiện ba lần, và giá trị trung bình toàn phần của các kết quả được gọi là đường kính hạt trung bình. Ngoài ra, độ lệch chuẩn của các giá trị đo cũng được tính.

Giá trị DV (Diffraction Volume) là giá trị dùng làm chỉ số của khối lượng riêng đo được và liên quan đến Chỉ số nồng độ, như được thu thập bởi bộ dò được điều chỉnh phía trước thiết bị laser (xem Nikkiso Co., Ltd. trang <http://www.nikkiso.co.jp>). Trong thiết bị này, bằng cách kiểm soát giá trị DV nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 là tối ưu để mẫu được thử nghiệm, đường kính hạt trung bình có thể được đo một cách chính xác hơn.

(2-2) Đường kính hạt trung bình sau khi xử lý

Mẫu được nạp vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu xạ laze sao cho giá trị DV được điều chỉnh nằm trong khoảng từ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn trong 5 phút ở tốc độ dòng bằng 32,5ml/s, sau đó việc đo được thực hiện hai lần trong nước tinh khiết trong thời gian đo trong mỗi trường hợp bằng 20 giây và giá trị trung bình của hai giá trị D_{50} được tính. Quá trình này được thực hiện ba lần, và giá trị trung bình toàn phần của các kết quả được coi là đường kính hạt trung bình. Ngoài ra, độ lệch chuẩn của ba giá trị đo được được tính. Ý nghĩa của giá trị DV là như được thể hiện trong phần (2-1).

(2-3) Phần trăm thay đổi đường kính hạt trung bình

Bằng cách sử dụng đường kính hạt trung bình và giá trị đường kính hạt trung bình sau khi xử lý, phần trăm thay đổi đường kính hạt trung bình sau khi xử lý được tính từ công thức dưới đây.

Phần trăm thay đổi (%) về đường kính hạt trung bình = $[(\text{đường kính hạt trung bình } (\mu\text{m}) - \text{đường kính hạt trung bình sau khi xử lý } (\mu\text{m})) / \text{đường kính hạt trung bình } (\mu\text{m})] \times 100 (\%)$

(3) Độ hấp thụ dầu

Thử nghiệm này được thực hiện như được mô tả dưới đây trong ngăn được điều chỉnh đến 25°C, theo phương pháp đo độ hấp thụ dầu được mô tả trong JIS K 5101-13-1. Mẫu được cân với lượng 1,0g và cho lên bản nhựa đen. Sau đó, dầu hạt lanh đã đun sôi mà đã được cho vào trong buret được thêm nhỏ giọt vào mẫu nêu trên, 4 hoặc 5 giọt một lần, và được nhồi kỹ với bột mỗi lần bằng cách sử dụng spatula. Khi toàn bộ lượng mẫu trở thành chất giống như matit rắn, chất này được nhào, mỗi lần một giọt được thêm vào, và việc thêm này dừng lại ngay trước khi nguyên liệu bất ngờ mềm ra nhờ giọt cuối cùng. Lượng dầu hạt lanh đã đun sôi đã

được thêm vào được ghi lại ở thời điểm này, và độ hấp thụ dầu được tính từ công thức dưới đây.

$$\text{Độ hấp thụ dầu (ml/g)} = \frac{\text{thể tích của dầu hạt lạnh đã đun sôi được thêm vào (ml)}}{\text{trọng lượng mẫu (g)}}$$

(4) Góc nghiêng

Mẫu được cho rơi ít một riêng biệt lên đĩa có đường kính 50mm từ độ cao 100mm. Khi độ cao của đồng mẫu rơi ổn định, độ cao đồng được đo và góc nghiêng được tính. Góc nghiêng được tính từ công thức được thể hiện dưới đây. Góc nghiêng được sử dụng làm chỉ số của tính chảy. Theo chỉ số Carr, ở góc nghiêng nhỏ hơn hoặc bằng 45°, mẫu có tính chảy thích hợp để sản xuất.

$$\text{Góc nghiêng (}^\circ\text{)} = \tan^{-1} (\text{độ cao đồng/bán kính đĩa (25mm)})$$

(5) Thể tích riêng toàn khối

2,0g mẫu được cân và đặt vào trong ống đong hình trụ dung tích 50ml, sau khi việc nhồi được thực hiện ở độ cao 4cm và tốc độ 100 lần/250 giây. Thể tích của bột sau đó được đo, và thể tích riêng toàn khối được tính từ công thức dưới đây.

$$\text{Thể tích riêng toàn khối (ml/g)} = \frac{\text{Thể tích bột (ml)}}{\text{trọng lượng bột (g)}}$$

(6) Nhiễu xạ bột tia X

Phép đo được thực hiện bằng nhiễu xạ kế tia X (SmartLab, mua được từ Rigaku Corporation) ở góc 2 θ nằm trong khoảng từ 5 đến 90°. Điều kiện đo là như sau: bia: đồng (Cu); điện thế ống: 40kV; cường độ dòng điện ống: 30mA; khoảng quét: 5 đến 90°; tốc độ quét: 40000°/phút; bước quét: 0,02°; phương thức quét: liên tục; phương pháp lọc k β ; khe vào: 2/3°; khe nhận ánh sáng: 10,0mm.

(7) Hiển vi điện tử quét

Mẫu được cố định trên băng cacbon và việc làm bay hơi kim loại vàng được thực hiện trên đó, tạo ra mẫu đo. Phép đo được thực hiện bằng cách sử dụng kính

hiển vi điện tử quét (JSM-5500LV, mua được từ JEOL, Ltd.), và hình ảnh điện tử thứ hai (ảnh SEM) được chụp lại ở điện thế gia tốc 15kV.

Bảng 1

Thử nghiệm	Tỷ lệ pha trộn thạch cao:hợp chất canxi (tỷ lệ mol)	Tỷ lệ mol Si/Ca	Đường kính hạt trung bình (μm)	Đường kính hạt trung bình sau khi xử lý (μm)	Phần trăm thay đổi đường kính hạt trung bình (%)	Độ hấp thụ dầu (ml/g)	Góc nghi ($^{\circ}$)	Thể tích riêng toàn khối (ml/g)	Dạng tinh thể
Ví dụ 1	1:1,5	1,6	109 $\pm$ 2	108 $\pm$ 1	1	3,1	37	6,9	GYR
Ví dụ 2	1:1	1,8	133 $\pm$ 2	128 $\pm$ 1	4	3,5	40	8,5	GYR
Ví dụ 3	1:0,5	1,9	130 $\pm$ 3	125 $\pm$ 5	4	3,4	39	9,5	GYR
Ví dụ 4	1:0,3	1,9	117 $\pm$ 6	118 $\pm$ 8	-1	3,5	40	10,2	GYR
Ví dụ 5	1:0,2	2,3	134 $\pm$ 5	133 $\pm$ 6	1	3,5	40	7,8	GYR
Ví dụ 6	1:0,5	2,3	92 $\pm$ 2	87 $\pm$ 3	5	3,6	40	9,3	GYR
Ví dụ 7	1:0,5	2,3	187 $\pm$ 14	178 $\pm$ 6	3	4,1	40	10,5	GYR
Ví dụ 8	1:0,3	1,8	89 $\pm$ 2	82 $\pm$ 1	8	3,7	37	9,4	GYR
Ví dụ 9	1:0,5	2,0	84 $\pm$ 2	81 $\pm$ 2	4	3,9	39	9,1	GYR
Ví dụ 10	1:0,5	2,0	41 $\pm$ 0	41 $\pm$ 0	0	3,9	45	9,0	GYR
Ví dụ so sánh 1	--	2,3	33 $\pm$ 1	33 $\pm$ 0	0	4,5	54	10,8	GYR
Ví dụ so sánh 2	--	2,3	160 $\pm$ 2	157 $\pm$ 1	2	2,2	40	4,3	GYR

Ví dụ so sánh 3	1:0	2,3	48±1	38±1	19	3.7	41	13,5	GYR
Ví dụ so sánh 4	0:1	1,5	117±1	116±4	1	1,9	39	3,8	GYR
Ví dụ so sánh 5	1:2	1,8	93±1	92±2	1	2.7	39	5,6	GYR
Ví dụ so sánh 6	1:0,1	2,2	115±18	62±6	46	4,5	41	15,0	GYR

*Trong bản nêu trên, “GYR” dùng để chỉ canxi silicat loại gyrolit.

Bảng 2

Thử nghiệm	Tỷ lệ pha trộn thạch cao: hợp chất canxi thứ hai (tỷ lệ mol)	Tỷ lệ mol Si/Ca	Đường kính hạt trung bình (μm)	Đường kính hạt trung bình sau khi xử lý (μm)	Phần trăm thay đổi đường kính hạt trung bình (%)	Độ hấp thụ dầu (ml/g)	Góc nghỉ ($^{\circ}$)	Thể tích riêng đồ đồng (ml/g)	Dạng tinh thể
Ví dụ 11	1:0,2	2,1	181 $\pm$ 7	163 $\pm$ 11	7	4,0	33	12,8	GYR
Ví dụ 12	1:0,2	2,2	90 $\pm$ 1	87 $\pm$ 3	5	3,9	38	10,7	GYR
Ví dụ 13	1:0,2	2,2	264 $\pm$ 3	241 $\pm$ 3	9	4,1	34	13,5	GYR

*Trong bảng nêu trên, “GYR” được dùng để chỉ canxi silicat loại gyrolit.

Hiện nhiên từ các kết quả nêu trong Bảng 1, canxi silicat thu được từ các ví dụ từ 1 đến 10 có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ 40 đến 190 μ m, tức là tương đối lớn và có khả năng thể hiện các đặc tính rất tốt, bao gồm phần trăm thay đổi nhỏ hơn hoặc bằng 8% (cụ thể là, nhỏ hơn hoặc bằng 4%), độ hấp thụ dầu nằm trong khoảng từ 3,1 đến 4,1ml/g (cụ thể là, từ 3,4 đến 4,1ml/g), và góc nghỉ nhỏ hơn hoặc bằng 45° (cụ thể là, nhỏ hơn hoặc bằng 40°). Mặt khác, trong trường hợp thạch cao được sử dụng một bình làm chất ban đầu canxi (đó là, khi hợp chất canxi thứ hai không được tính đến) ở bước phản ứng (Ví dụ so sánh 3), đường kính hạt trung bình là nhỏ, phần trăm thay đổi đường kính hạt trung bình là lớn, và độ bền hạt thấp. Trong trường hợp hợp chất canxi thứ hai được sử dụng một mình làm chất ban đầu canxi (Ví dụ so sánh 4), mặc dù đường kính hạt trung bình là lớn và độ bền hạt là cao, độ hấp thụ dầu lại thấp. Ngoài ra, vật liệu dạng hạt thu được bằng cách tạo hạt bằng cách nén khô canxi silicat loại gyrolit thông thường (FLORITE R) (Ví dụ so sánh 2) có cả đường kính hạt trung bình lớn và độ bền hạt cao, lại thấy là có độ hấp thụ dầu giảm. Hiện nhiên từ các kết quả được thể hiện trong Bảng 2, các lợi ích nổi bật tương tự đã thu được đối với canxi silicat thu được từ các ví dụ từ 11 đến 13 khi quá trình sản xuất được thực hiện với thiết bị sản xuất thực.

Hơn nữa, hiện nhiên khi so sánh Fig.3 (Ví dụ 5) và Fig.6 (Ví dụ so sánh 3), dù là tỷ lệ mol Si/Ca là tương tự ở giá trị 2,3, khi hợp chất canxi thứ hai được đưa vào cùng với thạch cao (Ví dụ 5), hạt cầu lớn được tạo ra bằng cách sấy phun và do độ bền hạt là cao, hình dạng của hạt được duy trì. Ngược lại, khi hợp chất canxi thứ hai không được sử dụng (Ví dụ so sánh 3), mặc dù hạt lớn được tạo ra bằng cách sấy phun, độ bền hạt là thấp và do đó hạt lớn này phân rã thành các hạt nhỏ.

Cuối cùng, rõ ràng từ Fig.5 (Ví dụ so sánh 2), nhận thấy rằng vật liệu dạng hạt thu được bằng cách tạo hạt nén khô canxi silicat loại gyrolit thông thường

(FLORITE R) trở nên đặc chắc lại do cấu trúc lỗ rỗng bị phá hủy bởi áp lực vật lý trong quá trình tạo hạt. Kết quả là có sự giảm đáng kể về độ hấp thụ dầu.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột có:

(1) độ hấp thụ dầu ít nhất bằng 2,8ml/g;

(2) đường kính hạt trung bình ít nhất bằng 40 μ m; và

(3) trong quá trình xử lý khi hợp chất canxi silicat loại gyrolit được cho vào thiết bị phân tích kích thước hạt kiểu nhiễu xạ laze trong khoảng thể tích nhiễu xạ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 và tuần hoàn ở tốc độ dòng bằng 32,5ml/s trong 5 phút, sự thay đổi đường kính hạt trung bình tính theo phần trăm sau khi xử lý so với đường kính hạt trung bình trước khi xử lý nhỏ hơn hoặc bằng 15%.

2. Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm 1 có góc nghỉ nhỏ hơn hoặc bằng 45°.

3. Hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm 1 chứa hạt thu được bằng phương pháp sấy phun.

4. Phương pháp sản xuất hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(1) điều chế nguyên liệu lỏng chứa canxi bằng cách thêm và trộn thạch cao và hợp chất canxi không phải là thạch cao cùng với nhau trong dung môi trong nước;

(2) trộn nguyên liệu lỏng chứa canxi với nguyên liệu chứa axit silixic để thu được sản phẩm phản ứng;

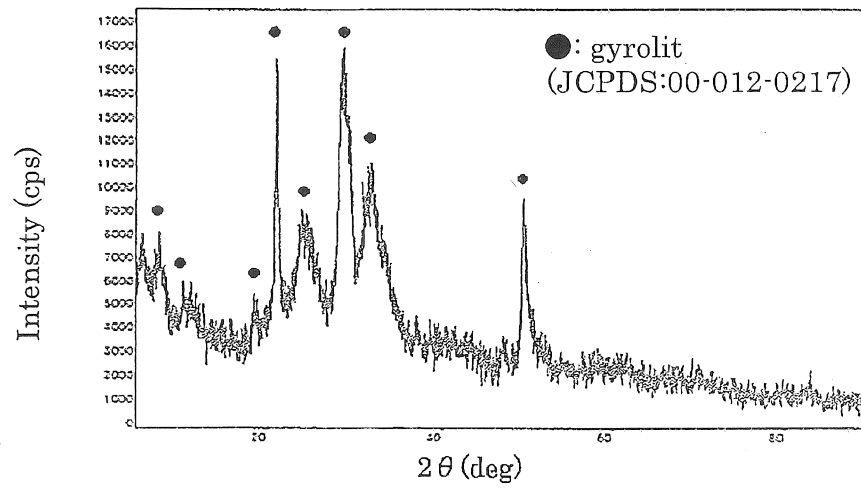
(3) cho huyền phù đặc trong nước chứa sản phẩm phản ứng tham gia phản ứng tổng hợp thủy nhiệt để thu được canxi silicat loại gyrolit; và

(4) sấy phun chất lỏng phân tán chứa canxi silicat loại gyrolit để thu được bột canxi silicat loại gyrolit.

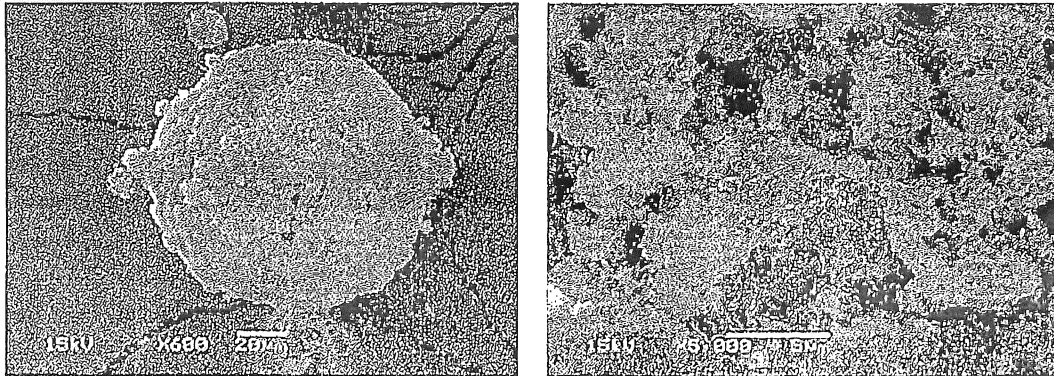
5. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hàm lượng hợp chất canxi không phải là thạch cao nằm trong khoảng từ 0,11 đến 1,99 mol cho mỗi mol thạch cao.
6. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hợp chất canxi không phải là thạch cao là ít nhất một trong số 1) canxi hydroxit, và 2) hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit.
7. Phương pháp sản xuất theo điểm 6, trong đó hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit là ít nhất một trong số các hợp chất canxi clorua, canxi nitrat và canxi oxit.
8. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó phương pháp này không bao gồm bước tạo hạt ngoài bước sấy phun.
9. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hợp chất nhôm được cho vào nguyên liệu lỏng chứa canxi và/hoặc nguyên liệu chứa axit silixic.
10. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột thu được bằng cách đó là canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm 1.
11. Sản phẩm bao gồm chất hóa học được mang trên canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.
12. Dược phẩm chứa hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

5. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hàm lượng hợp chất canxi không phải là thạch cao nằm trong khoảng từ 0,11 đến 1,99 mol cho mỗi mol thạch cao.
6. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hợp chất canxi không phải là thạch cao là ít nhất một trong số 1) canxi hydroxit, và 2) hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit.
7. Phương pháp sản xuất theo điểm 6, trong đó hợp chất canxi phản ứng với thành phần kiềm để tạo ra canxi hydroxit là ít nhất một trong số các hợp chất canxi clorua, canxi nitrat và canxi oxit.
8. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó phương pháp này không bao gồm bước tạo hạt ngoài bước sấy phun.
9. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hợp chất nhôm được cho vào nguyên liệu lỏng chứa canxi và/hoặc nguyên liệu chứa axit silixic.
10. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột thu được bằng cách đó là canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm 1.
11. Sản phẩm bao gồm chất hóa học được mang trên canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.
12. Dược phẩm chứa hợp chất canxi silicat loại gyrolit dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

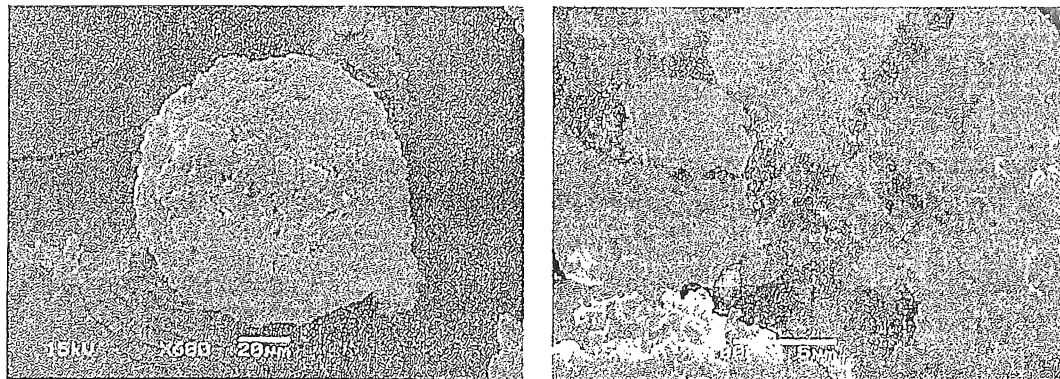
[Fig. 1]



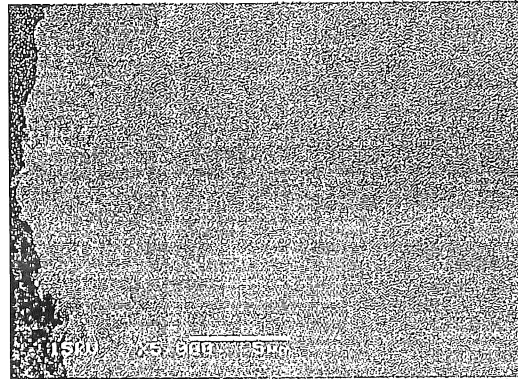
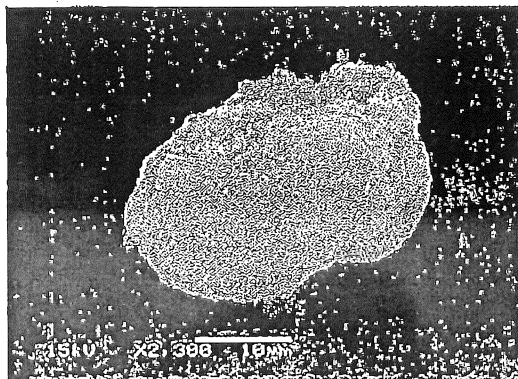
[Fig. 2]



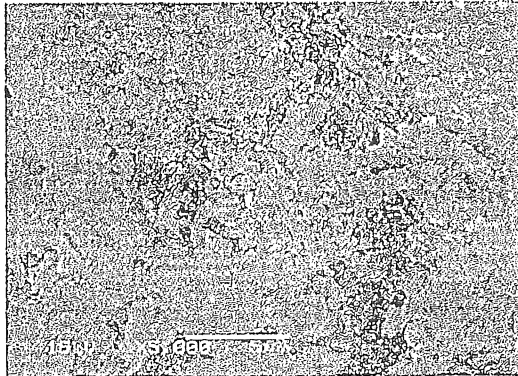
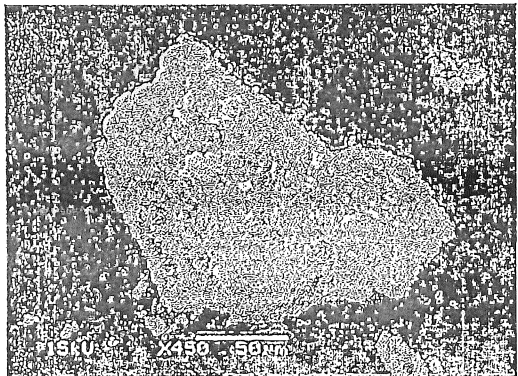
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

