

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5194305号  
(P5194305)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl.		F I			
D 2 1 H	21/02	(2006.01)	D 2 1 H	21/02	
D 2 1 H	17/67	(2006.01)	D 2 1 H	17/67	
D 2 1 H	17/70	(2006.01)	D 2 1 H	17/70	
C O 2 F	1/28	(2006.01)	C O 2 F	1/28	E
B O 1 J	20/04	(2006.01)	B O 1 J	20/04	A
請求項の数 51 (全 19 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2009-554023 (P2009-554023)	(73) 特許権者	505018120
(86) (22) 出願日	平成20年3月19日 (2008.3.19)		オムヤ・デイベロップメント・アー・ゲー
(65) 公表番号	特表2010-521595 (P2010-521595A)		スイス国、ツエー・ハー 4 6 6 5 ・ オフ
(43) 公表日	平成22年6月24日 (2010.6.24)		トリンゲン、バスラーシュトラッセ 4 2
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/053335	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開番号	W02008/113839		弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開日	平成20年9月25日 (2008.9.25)	(74) 代理人	100114188
審査請求日	平成23年3月11日 (2011.3.11)		弁理士 小野 誠
(31) 優先権主張番号	07005853.2	(74) 代理人	100140523
(32) 優先日	平成19年3月21日 (2007.3.21)		弁理士 渡邊 千尋
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ピッチのコントロール方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面反応した天然炭酸カルシウム、または表面反応した天然炭酸カルシウムを含み、20 で測定した pH が 6 . 0 より高い水性懸濁液が、水性媒体に添加され、表面反応した天然炭酸カルシウムが、天然炭酸カルシウムと二酸化炭素および 1 種または複数の酸との反応生成物である、水性媒体中におけるピッチのコントロール方法。

【請求項 2】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、20 で測定した pH が 6 . 5 より高い水性懸濁液として調製される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、20 で測定した pH が 7 . 0 より高い水性懸濁液として調製される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、20 で測定した pH が 7 . 5 である水性懸濁液として調製される、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

天然炭酸カルシウムが、大理石、方解石、白亜、ドロマイト、石灰石ならびにこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

酸が、25 において2.5以下の $pK_a$ を有することを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

酸が、塩酸、硫酸、亜硫酸、硫酸水素塩、リン酸、シュウ酸およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

天然炭酸カルシウムが、珪酸塩、シリカ、水酸化アルミニウム、アルカリ土類金属アルミン酸塩、酸化マグネシウム及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の存在下に、酸および二酸化炭素と反応させられることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項9】

少なくとも1種の珪酸塩が、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウムおよびアルカリ金属珪酸塩からなる群から選択されることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、窒素を使用しISO9277のBET法によって測定して、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、窒素を使用しISO9277のBET法によって測定して、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ から $80\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項12】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、窒素を使用しISO9277のBET法によって測定して、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ から $60\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、沈降法によって測定して、0.1から $50\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径 $d_{50}$ を有することを特徴とする、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、沈降法によって測定して、0.5から $25\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径 $d_{50}$ を有することを特徴とする、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項15】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、沈降法によって測定して、0.8から $20\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径 $d_{50}$ を有することを特徴とする、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、沈降法によって測定して、1から $10\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径 $d_{50}$ を有することを特徴とする、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項17】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、沈降法によって測定して、4から $7\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径 $d_{50}$ を有することを特徴とする、請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

表面反応した天然炭酸カルシウムの水性懸濁液が、1種または複数の分散剤で安定化されていることを特徴とする、請求項1から17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、粉末形態および/または顆粒形態で使用されることを特徴とする、請求項1から18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

50

表面反応した天然炭酸カルシウムが、オープン（100）で乾燥した繊維の重量に対して0.05 - 2.5重量%の量で添加されることを特徴とする、請求項1から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、オープン（100）で乾燥した繊維の重量に対して0.25 - 1.0重量%の量で添加されることを特徴とする、請求項1から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、オープン（100）で乾燥した繊維の重量に対して0.5 - 2重量%の量で添加されることを特徴とする、請求項1から21のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項23】

表面反応した天然炭酸カルシウムを添加する前に、前記ピッチを含有する水性媒体のpHが>6の値に調節されることを特徴とする、請求項1から22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

表面反応した天然炭酸カルシウムを添加する前に、前記ピッチを含有する水性媒体のpHが>6.5の値に調節されることを特徴とする、請求項1から23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項25】

20

表面反応した天然炭酸カルシウムを添加する前に、前記ピッチを含有する水性媒体のpHが>7の値に調節されることを特徴とする、請求項1から24のいずれか一項に記載の方法。

【請求項26】

ピッチを含有する水性媒体が、製紙工程で使用される機械パルプ、TMP（熱機械パルプ）、化学熱機械パルプ（CTMP）、化学パルプ、及び再生パルプからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1から25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

前記機械パルプが碎木パルプである26に記載の方法。

【請求項28】

前記化学パルプがクラフトパルプ及び硫酸塩パルプからなる群から選択される26に記載の方法。

30

【請求項29】

ピッチを含有する媒体に、タルクがさらに加えられることを特徴とする、請求項1から28のいずれか一項に記載の方法。

【請求項30】

タルクが、>90重量%の純度を有することを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

タルクが、>95重量%の純度を有することを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項32】

40

タルクが、>97重量%の純度を有することを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項33】

タルクが、100重量%の純度を有することを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項34】

タルク粒子が、沈降法によって測定して、0.1から50 $\mu$ mの $d_{50}$ 値を有することを特徴とする、請求項29から33のいずれか一項に記載の方法。

【請求項35】

タルク粒子が、沈降法によって測定して、0.2から40 $\mu$ mの $d_{50}$ 値を有することを特徴とする、請求項29から33のいずれか一項に記載の方法。

【請求項36】

50

タルク粒子が、沈降法によって測定して、 $0.3$  から  $30 \mu\text{m}$  の  $d_{50}$  値を有することを特徴とする、請求項 29 から 33 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 37】

タルク粒子が、沈降法によって測定して、 $0.4$  から  $20 \mu\text{m}$  の  $d_{50}$  値を有することを特徴とする、請求項 29 から 33 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 38】

タルク粒子が、沈降法によって測定して、 $0.5$  から  $10 \mu\text{m}$  の  $d_{50}$  値を有することを特徴とする、請求項 29 から 33 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 39】

タルクが、 $3$  と  $100 \text{m}^2/\text{g}$  の間の比表面積を有することを特徴とする、請求項 29 から 38 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 40】

タルクが、 $7 \text{m}^2/\text{g}$  と  $80 \text{m}^2/\text{g}$  の間の比表面積を有することを特徴とする、請求項 29 から 38 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 41】

タルクが、 $9 \text{m}^2/\text{g}$  と  $60 \text{m}^2/\text{g}$  の間の比表面積を有することを特徴とする、請求項 29 から 38 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 42】

タルクが、 $10 \text{m}^2/\text{g}$  と  $50 \text{m}^2/\text{g}$  の間の比表面積を有することを特徴とする、請求項 29 から 38 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 43】

タルクが、オープン ( $100$ ) で乾燥した繊維の重量に対して  $0.05 - 25$  重量% の量で加えられることを特徴とする、請求項 29 から 42 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 44】

タルクが、オープン ( $100$ ) で乾燥した繊維の重量に対して  $0.25 - 10$  重量% の量で加えられることを特徴とする、請求項 29 から 42 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 45】

タルクが、オープン ( $100$ ) で乾燥した繊維の重量に対して  $0.5 - 2$  重量% の量で加えられることを特徴とする、請求項 29 から 42 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 46】

30

浄化しようとする水が、表面濾過、深層濾過および堆積濾過からなる群から選択される濾過によって前記表面反応した天然炭酸カルシウムと接触させられることを特徴とする、請求項 1 から 45 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 47】

請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の表面反応した天然炭酸カルシウムの、ピッチコントロールへの使用。

【請求項 48】

表面反応した天然炭酸カルシウムが、請求項 29 から 45 のいずれか一項に記載のタルクと組み合わせて使用されることを特徴とする、請求項 46 に記載の使用。

【請求項 49】

40

ピッチコントロールのための、請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の表面反応した天然炭酸カルシウムと、請求項 29 から 45 のいずれか一項に記載のタルクとの組合せの使用。

【請求項 50】

請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の表面反応した天然炭酸カルシウムと、水性媒体から除去したピッチとの複合物。

【請求項 51】

請求項 29 から 45 のいずれか一項に記載のタルクをさらに含む、請求項 50 に記載の複合物。

【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ピッチのコントロール方法、ピッチコントロールのための表面反応した天然炭酸カルシウムの使用、ならびに表面反応した天然炭酸カルシウムとタルクとの組合せおよび場合によってタルクを含む、表面反応した炭酸カルシウムとピッチとの複合物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

紙産業において、「ピッチ問題」がしばしば発生し、主として水性懸濁液からの製紙装置への有機性の粘着性物質の沈着または紙のウェブ自体の染みとして報告されている。

10

## 【0003】

製紙における主要な繊維源は木材であり、木材はパルプ化の過程で破碎、熱処理、化学処理の組合せによって構成繊維にされる。この方法においては、木材中に含まれる天然樹脂は、微細な液滴の形でプロセス水中に放出される。これらの液滴は、ピッチと呼ばれる。問題は、コロイド状のピッチが本来の乳化形態から不安定化し、抄紙工場のウェットエンド工程において、その表面に沈着するときに生じ、そこで粒子は凝集体を形成し、最終的には遊離して紙の上の黄色から黒色の目に見える染みとなって現れる可能性がある。

## 【0004】

ピッチの化学組成は、一般に i ) 脂肪および脂肪酸、ii ) ステリルエステルおよびステロール、iii ) テルペノイドならびに iv ) ワックスの4つの脂溶性成分のクラスに分類される。この化学的組成は、木の種類などの繊維源、およびサンプルが製造される季節的成長によって決まる。これらの脂溶性のピッチ化合物は、リグノスルホン酸塩および多糖類の存在により安定化することができる。

20

## 【0005】

ピッチの形成は、概念的には3つの主要な機構によって生じると説明することができる。第1の機構経路は、有機物質膜の形成であり、膜は、透明なこともあり、半透明なこともある。膜の厚さは、濃度によって変わり、膜が最初の融合体を形成するには核が必要である。この型のピッチは、ピッチの形成機構が示唆するように、膜状と呼ばれる。第2の型のピッチは、凝固して直径0.1 - 1.0  $\mu\text{m}$ の球状となることのできるピッチであり、このため、球状ピッチと命名されている。第3の普通に生じるピッチの形成の型は、凝集体、またはピッチボール形態であり、システムにおいてピッチ沈着に関する最大の問題を含んでいるとしばしば認識されている。この形成されたボールは、直径1 - 120  $\mu\text{m}$ である。膜状または球状の状態においては、ピッチは一般には問題を引き起こさないが、凝集体が一旦形成されると、紙の品質問題が生じ始める。

30

## 【0006】

木材のピッチ的性質は、季節、木材チップの新鮮さおよびパルプ化処理の種類に大きく依存する可能性がある。粘着性が最も大きくなるのは通常、液体的性質と固体的性質の間の中間状態と関係するので、取り扱いにくい状況となり得る。これらの特性は、温度、油や樹脂など他の物質の存在、およびpHによって影響を受ける。硬度イオンであるカルシウムおよび特にマグネシウムは、しばしば粘着性のレベルが高いことと関連がある。木材ピッチの重合によって物質のガラス転移温度がシフトすることがあり、このため粘着性の最大値も高温側にシフトする。

40

## 【0007】

現在、製紙のpHはますます中性または弱アルカリ性となっており、このため、ピッチの除去はもはや、ミョウバンを使用すればよいという自動的な帰結ではなく、タルクなど他の吸着物質が、このコントロールにおいてむしろより重要な役割を果たしつつある。pHを擬中性に高めることは中質紙において増大傾向にあり、したがってこのような条件下でピッチを除去することに関する研究も重要性を増しつつある。その上、機械パルプは、溶解物質およびコロイド状物質を化学パルプや再生パルプよりもはるかに多く保持している。

50

## 【 0 0 0 8 】

タルクは、非常に有効なピッチ沈着コントロール剤として受け入れられており、最近の研究によれば、タルクは沈着物の増加を脱粘着化機構によってコントロールしていることが示唆されている。しかし、ピッチのコントロールにおけるタルクの作用は、厳密に確立されているわけではない。タルクは、ピッチ状物質または粘着物の粘着性を減じて、凝集体を形成したり、製紙装置上に沈着したり、製品に染みを作ったりする傾向を低下させると推定されている。また、タルクの機能は、既に沈着した物質の粘着性を減じて、それらの表面への粘着物質のさらなる蓄積を遅らせることである。したがって、システム中の表面の全体的な粘着性を減じるのに十分なタルクを加えることが重要である。

## 【 0 0 0 9 】

しかし、タルクの1つの問題は、十分なタルクを用いなければ、単に粘着物質の沈着物または凝集体に単に取り込まれる傾向があることである。さらに、タルクは、本質的に非極性種を吸着することが知られている。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

したがって、タルクより良好な性能を提供し、極性種および荷電種をも吸着できる代替物質に対するニーズが引き続き存在する。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

上記目的は、水性媒体中におけるピッチをコントロールする方法によって解決された。この方法において、表面反応した天然炭酸カルシウム、または表面反応した炭酸カルシウム(SRCC)を含み、20 で測定したpHが6.0より高い水性懸濁液が、前記媒体に添加される。前記表面反応した炭酸カルシウムは、天然炭酸カルシウムと二酸化炭素および1種または複数の酸との反応生成物である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の方法で使用する表面反応した天然炭酸カルシウムは、天然炭酸カルシウムを酸および二酸化炭素と反応することによって得られ、この際二酸化炭素は、酸処理によってその場で形成される、および/または外部供給源から供給される。

## 【 0 0 1 3 】

天然炭酸カルシウムは、大理石、白亜、方解石、ドロマイト、石灰石およびこれらの混合物を含む群から選択するのが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

好ましい実施形態において、天然炭酸カルシウムは、酸および二酸化炭素との処理の前に粉碎される。粉碎ステップは、当業者に知られている製粉機など従来の粉碎装置のいずれかで行うことができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の方法で使用する表面反応した天然炭酸カルシウムは、20 で測定したpHが6.0より高く、好ましくは6.5より高く、より好ましくは7.0より高く、さらにより好ましくは7.5より高い水性懸濁液として調製される。後述するように、表面反応した天然炭酸カルシウムは、前記水性懸濁液を水性媒体に添加することによって水性媒体と接触させることができる。水性懸濁液のpHは、前記水性媒体に添加する前に、例えば、追加の水で希釈することにより変更することも可能である。あるいは、水性懸濁液を乾燥し、前記の水と接触させる表面反応した天然炭酸カルシウムを、粉末形態または顆粒形態とすることもできる。言い換えると、本明細書で述べる有益な吸着性を有する表面反応した炭酸カルシウムを提供するには、酸および二酸化炭素で処理した後、pHを6.0より高くすることが必要である。

## 【 0 0 1 6 】

水性懸濁液を調製するための好ましい方法において、天然炭酸カルシウムは、粉碎など

10

20

30

40

50

によって微細化して、または微細化せずに、水に懸濁させる。このスラリーは、天然炭酸カルシウムの含有率がスラリーの重量に対して好ましくは1重量%から80重量%、より好ましくは3重量%から60重量%、さらにより好ましくは5重量%から40重量%の範囲内である。

【0017】

次のステップにおいて、天然炭酸カルシウムを含む水性懸濁液に酸が加えられる。この酸は、25で $pK_a$ 2.5以下が好ましい。25における $pK_a$ が0以下であれば、酸は、硫酸、塩酸またはこれらの混合物から選択するのが好ましい。25における $pK_a$ が0から2.5であれば、この酸は、 $H_2SO_3$ 、 $HSO_4^-$ 、 $H_3PO_4$ 、シュウ酸またはこれらの混合物から選択するのが好ましい。

10

【0018】

前記1種または複数の酸は、濃縮溶液として、またはより希釈した溶液として、前記懸濁液に加えることができる。酸の天然炭酸カルシウムに対するモル比は、好ましくは0.05から4、より好ましくは0.1から2である。

【0019】

別法として、酸は、天然炭酸カルシウムを懸濁する前に水に加えてもよい。

【0020】

次のステップにおいて、天然炭酸カルシウムは、二酸化炭素で処理される。天然炭酸カルシウムの酸処理のために硫酸または塩酸のような強酸を使用する場合には、二酸化炭素は自動的に発生する。別法として、または追加として、二酸化炭素を外部供給源から供給することもできる。

20

【0021】

酸処理および二酸化炭素処理は、強酸を使用した場合のように、同時に行ってもよい。また、まず、例えば、 $pK_a$ が0から2.5の範囲の中程度の強酸で酸処理を行い、次いで外部供給源から供給した二酸化炭素による処理を行ってもよい。

【0022】

二酸化炭素ガスの懸濁液中の体積濃度は、比(懸濁液の体積):(CO<sub>2</sub>ガスの体積)を1:0.05から1:20にするのが好ましく、1:0.05から1:5がさらにより好ましい。

【0023】

好ましい実施形態において、酸処理ステップおよび/または二酸化炭素処理ステップは、少なくとも1回、さらにより好ましくは数回繰り返す。

30

【0024】

酸処理および二酸化炭素処理の後、20で測定した水性懸濁液のpHは自然に、6.0より高い、好ましくは6.5より高い、より好ましくは7.0より高い、さらにより好ましくは7.5より高い値となり、それによって、表面反応した天然炭酸カルシウムが、pHが6.0より高い、好ましくは6.5より高い、より好ましくは7.0より高い、さらにより好ましくは7.5より高い水性懸濁液として調製される。水性懸濁液を平衡になるまで放置すれば、pHは7より高くなる。水性懸濁液の攪拌を十分な時間、好ましくは1時間から10時間、さらにより好ましくは1から5時間継続すれば、塩基を追加しなくても、6.0より高いpHに調節できる。

40

【0025】

別法では、7より大きいpHで生じる平衡に達する前に、二酸化炭素処理に引き続き塩基を添加して、水性懸濁液のpHを6より高い値に引き上げてよい。苛性ソーダまたは苛性カリのような従来のかなる塩基でも使用することができる。

【0026】

上記の方法の各ステップ、すなわち酸処理、二酸化炭素処理および、好ましくは、pH調節によって、いくつかのピッチ種に対して良好な吸着性を有する表面反応した天然炭酸カルシウムが得られる。

【0027】

50

表面反応した天然炭酸カルシウムの調製についてのさらなる詳細は、国際公開第00/39222号パンフレットおよび米国特許公開第2004/0020410A1号明細書に開示されており、そこでは表面反応した天然炭酸カルシウムは紙製造用の充填材として記載されており、これらの参考文献の内容は参照により本明細書に組み込む。

【0028】

表面反応した天然炭酸カルシウムの調製の好ましい実施形態において、天然炭酸カルシウムは、珪酸塩、シリカ、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウムもしくはアルミン酸カリウムなどのアルカリ土類アルミン酸塩、酸化マグネシウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物の存在下に、酸および/または二酸化炭素と反応させられる。少なくとも1種の珪酸塩は、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、またはアルカリ土金属珪酸塩から選択するのが好ましい。これらの成分は、酸および/または二酸化炭素を添加する前に、天然炭酸カルシウムを含む水性懸濁液に添加してもよい。あるいは、珪酸塩および/またはシリカおよび/または水酸化アルミニウムおよび/またはアルカリ土類アルミン酸塩および/または酸化マグネシウム成分は、天然炭酸カルシウムと酸および二酸化炭素との反応が既に始まっている間に、天然炭酸カルシウムの水性懸濁液に添加してもよい。少なくとも1種の珪酸塩および/またはシリカおよび/または水酸化アルミニウムおよび/またはアルカリ土類アルミン酸塩成分の存在下における表面反応した天然炭酸カルシウムの調製のさらなる詳細は、国際公開第2004/083316号パンフレットに開示されており、この参考文献の内容は参照により本明細書に組み込む。

【0029】

表面反応した天然炭酸カルシウムは、場合によっては分散剤によって、さらに安定化させ懸濁状態に保持することができる。当業者に知られている従来の分散剤を使用することができる。好ましい分散剤は、ポリアクリル酸である。

【0030】

あるいは、上記水性懸濁液は、乾燥させ、これによって表面反応した天然炭酸カルシウムを顆粒形態または粉末形態で得ることができる。

【0031】

好ましい実施形態において、表面反応した天然炭酸カルシウムは、窒素を用いてISO 9277によるBET法で測定して、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ から $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらにより好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ から $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば、 $43\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。

【0032】

さらに、表面反応した天然炭酸カルシウムは、沈降法で測定して $0.1$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5$ から $25\text{ }\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $0.8$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $1$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば、 $4$ から $7\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有する。沈降法は、重力場における沈降挙動の分析である。測定はMicromeritics Instrument CorporationのSediGraph(商標)5100で行う。この方法および装置は当業者に知られており、充填剤および顔料の粒径の測定に一般に用いられている。測定は、 $0.1$ 重量%の $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中で行う。サンプルは、高速攪拌機および超音波を用いて分散させた。

【0033】

好ましい実施形態において、表面反応した天然炭酸カルシウムは、 $15$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積および $0.1$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有する。 $20$ から $80\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積および $0.5$ から $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径が、より好ましい。比表面積は、 $30$ から $60\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であり、平均粒径は、 $0.7$ から $7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるのがさらにより好ましい。

【0034】

本発明の方法において、表面反応した炭酸カルシウムは、当業者に知られている従来のいずれかの供給手段でピッチを含有する水性媒体に添加される。表面反応した天然炭酸カ

10

20

30

40

50

ルシウムは、水性懸濁液、例えば、上記の懸濁液として添加することができる。あるいは、表面反応した天然炭酸カルシウムは、固形、例えば、顆粒形態、粉末形態またはケーキ形態で添加することができる。本発明の文脈内では、固定相、例えば、表面反応した天然炭酸カルシウムを含むケーキ形態または層を設け、水性媒体を前記固定相を通して通過させることもできる。このことは、以下にさらに詳しく論じる。

【0035】

好ましい実施形態において、ピッチを含有する水性媒体のpHは、表面反応した炭酸カルシウムを添加する前に、6.0より高い、より好ましくは6.5より高い、さらにより好ましくは7.0より高い値に調節する。

【0036】

表面反応した天然炭酸カルシウムは、ピッチを含有する水性媒体中で、例えば、攪拌手段により懸濁するのが好ましい。表面反応した天然炭酸カルシウムの量は、吸着するピッチのタイプまたはピッチ種によって決まる。好ましくは、オープン(100)で乾燥した繊維の重量に対して、0.05 - 25重量%、より好ましくは0.25 - 10重量%、最も好ましくは0.5 - 2重量%の量が添加される。

【0037】

本発明の方法において、表面反応した天然炭酸カルシウムは、機械パルプ、例えば、碎木、TMP(熱機械パルプ)、または化学熱機械パルプ(CTMP)、および化学パルプ、例えば、クラフトパルプまたは硫酸塩パルプ、または製紙工程で用いられる再生パルプなどのピッチを含有する水性媒体に添加される。

【0038】

本発明の方法の対象となるピッチを含有するパルプは、特に木材パルプ由来のものであり、木材パルプは、製紙に使用される最も一般的な材料である。木材パルプは一般に、トウヒ、マツ、モミ、カラマツおよびアメリカツガなどの軟質樹木から作られるが、ユーカリおよびカバノキなどのある種の硬質木材からも作られる。

【0039】

本発明によってコントロールすることのできるピッチは、脂肪および脂肪酸、ステリルエステルおよびステロール、テルペノイド、ならびにワックスなどの種を含んでもよい。化学組成は、木の種類などの繊維源、およびサンプルが製造される季節的成長に依存する。

【0040】

処理しようとする水サンプルに、添加物を場合によって添加してもよい。この中にはpH調節剤などが含まれる。

【0041】

好ましい実施形態で、上述の如く表面反応していない天然炭酸カルシウムも同様に添加される。

【0042】

表面反応した炭酸カルシウムのイオン吸着性/極性吸着性と、タルクの主として脂溶性の特性との組合せが、ピッチの吸着に関して相加的結果ばかりでなく、相乗効果も提供することが見出された。

【0043】

特定の理論に縛られることは望まないが、コロイド状ピッチの吸着は、鉱物粒子自体および、この選択吸着のピッチの表面化学依存性の、両方の表面化学との関係において、表面モルホロジーと粒径の相対的役割に依存していると考えられる。

【0044】

SRCCは、本質的に、エステル鹼化物などの広範な荷電種を吸着する能力で特徴づけられ、表面空隙率に対して比較的大きな表面積を示し、ピッチのある部分は、単独または混合表面としてのいずれかで、クーロン電荷相互作用を示すと考えられるとの示唆を支持している。ピッチが極性および非極性の混合した表面エネルギーを有しているとの仮説は、SRCCをタルクと組み合わせて使用した場合の吸着相乗効果という証拠によって確

10

20

30

40

50

かめられる。

【0045】

したがって、本発明の特に好ましい実施形態では、ピッチを含有する水性媒体に、タルクを追加して加える。

【0046】

本発明で有用なタルクは例えば、ソトカモ（フィンランド）スリースプリング（オーストラリア）、ハイチェン（中国）、アルベス（ドイツ）、フローレンス（イタリア）、チロル（オーストリア）、シェトランド（スコットランド）、トランスバール（南アフリカ）、アパラチア、カリフォルニア、バーモントおよびテキサス（アメリカ合衆国）のタルクなど、市販のタルクであればいずれでもよい。

10

【0047】

粗タルクの産出源に応じて、緑泥石、ドロマイトおよびマグネサイト、角閃石、黒雲母、橄欖石、輝石、石英および蛇紋石などのいくつかの不純物がこの中に含まれている可能性がある。

【0048】

本発明において使用するのに好ましいのは、>90重量%、例えば>95重量%または>97重量%および>100重量%までの純タルク含有率のタルクである。

【0049】

本発明において使用するタルク粒子は、上述の如く沈降法で測定した $d_{50}$ が0.1から50 $\mu\text{m}$ 、例えば、0.2から40 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.3から30 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.4から20 $\mu\text{m}$ 、特に0.5から10 $\mu\text{m}$ 、例えば、1、4または7 $\mu\text{m}$ の範囲とすることができる。

20

【0050】

タルクの比表面積は3と100 $\text{g}/\text{m}^2$ の間、好ましくは7 $\text{g}/\text{m}^2$ と80 $\text{g}/\text{m}^2$ の間、より好ましくは9 $\text{g}/\text{m}^2$ と60 $\text{g}/\text{m}^2$ の間、例えば、51 $\text{g}/\text{m}^2$ 、特に10と50 $\text{g}/\text{m}^2$ の間、例えば30 $\text{g}/\text{m}^2$ とすることができる。

【0051】

タルクは、ピッチを含有する水性媒体中に、例えば攪拌手段によって、表面反応した炭酸カルシウムと一緒に懸濁するのが好ましい。タルクの量は、吸着するピッチのタイプまたはピッチの種に依存する。オープン（100）で乾燥した繊維の重量に対して、好ましくは、0.05 - 25重量%、より好ましくは0.25 - 10重量%、最も好ましくは0.5 - 2重量%の量で添加する。

30

【0052】

S R C C /タルクのブレンドの相乗効果は、このブレンドの観測された正のピッチ吸着値が、純粋な鉱物を別々に作用させたときの値を加えたものより大きい場合に生じる。

【0053】

相乗効果の発生は、成分の比表面積およびピッチの組成に依る。しかし、相乗効果の起こる比率は、実施例で詳細に記載したように、比率を変えた一連のテストを行うことにより、容易に決定できる。

【0054】

吸着が完結した後に、表面反応した炭酸カルシウムとピッチ、および場合によってタルクとの複合物を沈降および濾過などの当業者に知られた従来の分離手段により、水性媒体から分離することができる。

40

【0055】

別法では、浄化しようとする液体を、表面反応した天然炭酸カルシウムを含み前記液体が重力でおよび/または真空でおよび/または加圧で通過する際に、サイズ排除によって不純物をフィルター表面に保持することのできる、浸透性のフィルターを通過させるのが好ましい。この方法は、「表面濾過」と呼ばれる。

【0056】

深層濾過として知られている別の好ましい技術において、直径および配置の変化するい

50

くつかの曲がりくねった通路で構成された濾過助剤が、その通路内にある表面反応した天然炭酸カルシウム上に、不純物を吸着する分子力および/または電気力を与えることによって不純物を保持し、ならびに/または不純物粒子が全フィルター層厚さを通過するのに大きすぎる場合、サイズ排除によりそれらを保持する。

【0057】

深層濾過および表面濾過の技術はさらに、深層濾過層を表面フィルターの上に設置して組み合わせてもよい。この配置により、さもなければ表面フィルターの孔をブロックするはずの粒子が、深層濾過層に保持されるという利点をもたらされる。

【0058】

深層濾過層を表面フィルターの上に導入するための1つの選択肢として、濾過すべき液体中に凝集助剤を懸濁し、次いでこの助剤が表面フィルター上に析出するとき不純物のすべてまたは一部を凝集させるようにデカンテーションさせ、それによって深層濾過層を形成する。これは堆積濾過システムとして知られている。堆積濾過を始める前に、表面フィルター上に深層濾過物質の最初の層を場合によってプレコートしてもよい。

【0059】

上記で定義したようなピッチコントロールにおいて、表面反応した炭酸カルシウムが良好な結果をもたらすことに鑑み、本発明のさらなる態様は、ピッチコントロールにそれを用いるだけでなく、上記の如くそれをタルクとの組合せで使用し、相乗効果を提供することである。

【0060】

多くの異なる種が除去されなければならない非常に不均一なピッチの場合、後者は特に重要である。このような場合、実施例に記載したように、それに応じて選択された表面反応した炭酸カルシウムとタルクとの組合せを用いる方が、別々の成分を単独で用いるよりも優れている可能性がある。

【0061】

したがって、上で定義した表面反応した炭酸カルシウムとタルクとの組合せも、本発明のさらなる態様である。

【0062】

最後に、上で定義した表面反応した炭酸カルシウムとそれに吸着したピッチとの複合物も、本発明のさらなる態様であり、上で定義したタルクも場合によって含まれる。

【0063】

実施例において、表面反応した炭酸カルシウムの有効性だけでなく、表面反応した炭酸カルシウムとタルクとの相乗効果も示される。さらに、結果として得られるpHも調べた。pHの上昇は、より多くのエステルが鹸化され、より多くのアニオン性種が生じたことを示している。さらに、SCD(荷電電流計当量(Streaming Current Detector Equivalency))が低くなっても、カチオンの量が同じレベルのままであることが見出されたが、これはSRCCがアニオン性種を吸着したことを示している。一方、タルクの場合は、SCDは同じレベルのままであり、タルクが主として非荷電種を吸着したことを示している。

【0064】

以下の図面、実施例および試験は、本発明を説明するものであって、決して本発明を限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】比表面積の小さいタルクのSEMイメージを示す図である。

【図2】TMP濾液の上部液体相、FT-LSSAまたはSRCCの単独処理、およびFT-LSSA処理に引き続きFT-LSSAまたはSRCCのいずれかの処理を行ったTMP濾液の濁度値を示す図である。

【図3】TMP濾液の上部液体相、FT-LSSAまたはSRCCの単独処理、およびFT-LSSA処理に引き続きFT-LSSAまたはSRCCのいずれかの処理を行ったT

10

20

30

40

50

M P 濾液の C O D 値を示す図である。

【図 4】T M P 濾液の上部液体相、F T - L S S A または S R C C の単独処理、および F T - L S S A 処理に引き続き F T - L S S A または S R C C のいずれかの処理を行った T M P 濾液の重量分析値を示す図である。

【図 5】F T - L S S A または S R C C の単独処理、および F T - L S S A 処理に引き続き F T - L S S A または S R C C のいずれかの処理を行った T M P 濾液の下部沈降鉱物相の純減量率（重量％）として表した熱重量分析を示す図である。

【実施例】

【0066】

A . 物質

1 . 表面反応した炭酸カルシウム（S R C C）

フランスのオメイ（O m e y）原産の微細化された天然炭酸カルシウムの、乾燥重量に基づいて約 20 重量％の懸濁液を調製した。次いで、このようにして形成したスラリーに約 55 の温度でリン酸をゆっくり添加して処理した。

【0067】

得られたスラリーは、I S O 標準 9 2 7 7 7 による B E T 比表面積が  $43 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、M i c r o m e r i t i c s（商標）の S e d i g r a p h（商標）5 1 0 0 を用いて測定した  $d_{50}$  は  $1.5 \mu\text{m}$  であった。

【0068】

本発明で使用した表面反応した炭酸カルシウムは、図 1 の S E M イメージで示されるものであり、皺の多い表面で構成されているそのナノ改変した表面が、微粒子全体に分布していることを示している。

【0069】

2 . タルク

本研究のタルク粉末は、蛍光 X 線（X R F）[ A R L 9 4 0 0 S e q u e n t i a l X R F ] および X 線回折（X R D）[ B r u k e r A X S D 8 A d v a n c e d X R D システムを使用し、C u K 放射、自動化発散スリットおよび線形位置感知検出器による  $5 - 100^\circ 2\theta$  プラッグ回折の両方によって分析される。管電流および電圧はそれぞれ 50 mA および 35 kV であった。ステップサイズは  $0.02^\circ 2\theta$  であり、計測時間はステップあたり 0.5 秒であった。]

フィンランド原産のタルクグレード（F T - L S S A）は、比表面積が小さかった。これは鉱物タルク、緑泥石およびマグネサイトを含んでいる。このタルクの純度は約 97% であり、純度は F T - I R [ P e r k i n E l m e r S p e c t r u m O n e S p e c t r o m e t e r ] 分析および X R F によって確認した。

【0070】

これをジェットミルで粉砕し、その結果、B E T 比表面積は  $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  となり、 $d_{50}$  は  $2.2 \mu\text{m}$  となった。

鉱物モルホロジーを図 1 に示す（F T - L S S A）。

【0071】

3 . ピッチを含有するパルプ

2006 年 1 月に、スイスの統合紙パルプ工場の漂白ステップ（過酸化漂白）前で、90 の温度でスクリーンの受け入れ液（a c c e p t）から 6.0 kg の未使用湿潤パルプ（固形分含有率 3.7 w/w%）を採取した。サンプリング位置におけるプロセス水は T M P プラント内のみを循環しており、このため充填剤を含んでいない。このようにして得られ、以下の実験のピッチ源として使用した熱機械パルプは、70 重量％がトウヒで構成され、残余は、モミと少量のマツからなっていた。パルプサンプルの pH は 2.5 で 6.7 - 6.8 の間であった。パルプは、孔サイズ  $2 \mu\text{m}$  のフィルター（濾紙、円形 602 E H）で湿潤状態で圧搾した。

【0072】

このようにして得られた濾液 / 液 5.0 リットルからのサンプルを光学顕微鏡（O l y

10

20

30

40

50

mpus AX-70)で試験してフィブリルをチェックした。フィブリルは、存在すると、純粋な吸着の結果を歪曲するように働くことがある。

【0073】

このTMP濾液のゼータ電位をPenKem500装置で測定し-15mVの値が得られた。このアニオン性は電荷収集性の表面反応した炭酸カルシウムの吸着電位を考慮する上で重要な要因である。全電荷を、荷電電流計(SCD)滴定(MutekPCD-02)で決定したところ、 $-0.45 \mu\text{Eq g}^{-1}$ であり、パルプ濾液の多価電解質滴定では、 $-2.6 \mu\text{Eq g}^{-1}$ であることが分かった。ここで1Eq(当量)は、1グラムの水素と反応または置換するその物質のグラムでの重量である。TMPサンプルのイオンクロマトグラフィー(DionexDX120Ion-Chromatograph)は次に示すアニオンがTMP濾液中に存在すると報告する。 $:\text{SO}_4^{2-} = 256 \text{ ppm}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} = 33 \text{ ppm}$ 、 $\text{Cl}^- = 20 \text{ ppm}$ および $\text{NO}_3^{2-} = 2 \text{ ppm}$

【0074】

B.方法

熱機械パルプ(TMP)(3.7重量/重量%)から2 $\mu\text{m}$ のフィルターにより回収された5リットルの濾液をガラス瓶に、各瓶に濾液200gずつ分けて入れ、それに1重量/重量%のタルクまたはSRCC(分散剤なしの10重量/重量%スラリー)を加えた。次いで、この瓶を閉じて2時間攪拌した。2時間攪拌した後、懸濁液を遠心分離器(IG Instruments社のJouanC312)で3500rpmの速さで15分間遠心分離した。

【0075】

上部液体相と下部沈降鉱物含有相の2つの相を集める。比較として鉱物を用いない参照サンプルを使用した。遠心分離後に得られた上部液体相と下部固体相を分離し、以下に示すように2つの測定法により測定して分析した。

【0076】

上部液体相 - 重量分析、濁度および、化学的酸素要求量COD

重量分析のために、上部液体水相の100 $\text{cm}^3$ サンプルを、予め重量を量ったアルミニウム製ビーカーに入れ、オープン(90、24時間)で乾燥し、水相中の全不揮発残渣量、すなわち鉱物表面に吸着されなかったすべての有機物および無機物を得た。

【0077】

別の45 $\text{cm}^3$ のサンプルを、NOVASINA155ModelNTM-S(152)による、鉱物によって分離されなかったコロイド状ピッチ粒子によって引き起こされる濁度の分析に供した。この機器では、光ファイバプローブを通して、近赤外線スペクトルの光を送り、出現したビームは懸濁している微粒子によって散乱される。180°に後方散乱した光を、プローブ中で並行した光ファイバによって集め、フォトダイオードに集光する。得られた信号を増幅し、入射光の通路からの、方法で指定した角度における、懸濁粒子によって散乱、減衰または吸収された指定波長の光の強度として規定される nephelometric turbidity unit (NTU)で、合成化学的に調製した標準と比較して、直接表示する。変調した透過シグナルの採用により、遮光したサンプル取り扱いシステムの必要性なく、環境光による干渉が排除される。

【0078】

また、2 $\text{cm}^3$ のサンプルを化学的酸素要求量(COD)分析に供した。この分析は全有機物、すなわち吸着されなかった有機物質の含有値を与えるものである。COD分析は有機物質を $\text{CO}_2$ に酸化するのに必要な酸素量を表し、LASA1/プラスキュベットを備えた1000-10000 $\text{mg dm}^{-3}$ 範囲のLangenCSBLCK014を使用して測定した。

下部沈降鉱物相 - 熱重量分析

熱重量分析はMettlerToledo製示差走査熱分析計(SDTA851e)で、30から1000まで20 $\text{min}^{-1}$ の定速加熱で行った。加熱時の減量は沈

10

20

30

40

50

降物中に存在する非鉍物性成分を反映している。吸着種を決定するため、この結果を純鉍物と比較した。

【0079】

C. 結果

TMP濾液から物質を除去する際に、2つの異なる鉍物は、コロイド種についても他の種についても異なる吸着挙動を示すことが見出された。

【0080】

しかし、表面積の小さいタルク (FT-LSSA) とSRCCの間には、明らかな相乗相互作用が存在することも見出された。

【0081】

これらの効果をさらに詳細に研究するために、一連の実験で鉍物の個々の活性を調べた。まず、TMP濾液を上記の如く、表面積の小さいタルク (FT-LSSA) またはSRCCのいずれかで処理した。次いで、前に記載した方法に従ってFT-LSSAでまず処理し、遠心分離したTMPを用い、その上部液体相を2度目にSRCCまたは再度FT-LSSAで処理する第2ステップを行った。

【0082】

a) pH

第1のステップとして、pH、荷電電流計当量 (SCD)、およびナトリウム/カルシウムバランスを決定した。これらの測定は、参照としての未処理TMP濾液、SRCCまたはFT-LSSAによる予備処理、および相補的な鉍物による2次処理について行った。

【0083】

結果として得られた値を表3に示す。

【0084】

【表1】

表3:

第1処理	第2処理	SCD [ $\mu\text{Eqg}^{-1}$ ]	pH	Ca <sup>2+</sup> [ppm]	Na <sup>+</sup> [ppm]
TMP単独	—	-0.45	6.81	63	205
SRCC	—	>-0.1	7.87	61	208
FT-LSSA	—	-0.42	7.15	59	207
FT-LSSA	+SRCC	<-0.1	8.04	61	210
FT-LSSA	+FT-LSSA	-0.37	7.47	63	204

【0085】

TMP濾液をSRCCで処理するとpHはアルカリ性となり、第1の予備処理の後では約6.8から約7.9に変化した。TMP濾液を表面積の小さいタルクで処理すると、pHは約6.8から約7.2に変化したただけであった。

【0086】

SRCCによる2次処理では、液体相のpHは再びアルカリ化し、約8.0と決定された。FT-LSSAによる相補的な2次処理では、pHは再度わずかに約7.5にアルカリ化した。

【0087】

この傾向は、SRCCのアルカリ性に起因するのみではなく、脂肪酸等の潜在的酸性化合物が吸着されたことを示している。pHの上昇は、より多くのエステルが鹸化されてアニオン性の種がより多く生成したことを示している。

【0088】

b) 荷電電流計当量 (SCD)

SCD滴定によって懸濁液中の全荷電種が測定される。TMP濾液では  $-0.45 \mu\text{Eqg}^{-1}$  であることが分かった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

タルク処理は、この値にはわずかな効果しか示さなかった。S R C C 処理では大きな効果が見出され、この場合アニオン性種の量は、 $-0.1 \mu E q g^{-1}$  未満に減少し、S R C C 単独で用いる卓越した効果と、組合せで用いる改良された効果を示している。

## 【 0 0 9 0 】

## c) ナトリウム / カルシウムバランス

最後に、イオンバランスはカルシウムおよびナトリウムにはなんら本質的な変化を示さず、マグネシウム、カリウム、リン酸イオン、硫酸イオン、亜塩素酸イオン、硝酸イオンなどの他のイオンについても同様であった。S C D が減少してもカチオンの量は同じレベルに保たれているので、S R C C がアニオン性の種を吸着したことは明らかである。一方、タルクの場合、S C D は同じレベルのままであり、したがってタルクは主として非荷電種を吸着したことになる。

10

## 【 0 0 9 1 】

## d) 濁度、C O D、重量分析および熱重量分析に及ぼす鉱物の影響

図 2、図 3 および図 4 の分析は絶対値で表している。これは対応する参照が予備処理と 2 次処理の間すなわち第 1 処理の後で変わるためである。

## 【 0 0 9 2 】

したがって、第 1 処理の参照は、T M P 濾液（黒棒）であり、第 2 処理の参照は、表面積の小さいタルクで一度処理した T M P 濾液（黒の切れ目付き白棒）である。処理結果と相当する参照との差をパーセントで表す。

20

## 【 0 0 9 3 】

濁度値を図 2 に示す。T M P 濾液の F T - L S S A による第 1 処理（左から 2 番目）は既に以前測定した値を確認している。また、S R C C で処理したパルプ液（真ん中）は、S R C C がコロイド状粒子を除去するのに非常に効果的であるというポイントを確認している。

## 【 0 0 9 4 】

第 2 の F T - L S S A 処理（右から 2 番目）では、まだコロイド状種を多少除去することが可能であるが、第 1 処理と比べると有効性は明らかに減少している。最後に、F T - L S S A 処理した T M P 濾液の上部液体相を再度 S R C C で処理しても（右）、S R C C の有効性は変わらない。

30

## 【 0 0 9 5 】

T M P 濾液は、未処理の参照サンプルとして使用するが、濁度値は 3 6 0 N T U であった。T M P 濾液を F T - L S S A で処理すると、濁度は、この第 1 ステップの処理では 1 0 7 N T U に低下した。これは 7 0 % の減少である。

## 【 0 0 9 6 】

この前処理した処理パルプ液を、F T - L S S A で追加 2 次処理すると、濁度は再び 1 0 7 N T U から 6 0 N T U にある程度低下した。これは 4 4 % の減少である。

## 【 0 0 9 7 】

一方、S R C C で 1 回処理すると、前と同様コロイド状粒子に対して強い親和性を示した。濁度はほぼ除去され 9 8 - 9 9 % の減少となった。

40

## 【 0 0 9 8 】

F T - L S S A で前処理したパルプ液を相補的な 2 次 S R C C 処理を行うと、濁度は再度事実上排除された。これもまた 9 5 % の減少であり、組合せによる相乗効果を示している。

## 【 0 0 9 9 】

C O D 分析（図 3）は、処理後に残っている、酸化可能な、大抵は有機である化合物に対する親和性を示している。

## 【 0 1 0 0 】

T M P 濾液は、 $4 2 5 0 m g O_2 d m^{-3}$  を消費することが見出された。この液を F T - L S S A で処理すると、この値は、 $3 9 7 0 m g O_2 d m^{-3}$ （左から 2 番目）に減少

50

した。これは約7%の減少である。

【0101】

FT-LSSAによる2次処理はCODにいかなる効果も示さなかった。

【0102】

SRCCは有機化合物にも強い親和性を示した。SRCC単独処理後の残りとして、 $230\text{ mg O}_2\text{ dm}^{-3}$ しか測定されなかった。これは48%という大きな減少である。

【0103】

FT-LSSAで前処理したパルプ液を引き続きSRCCで処理し、少量の有機化合物を除去した。この値は3970から3390  $\text{mg O}_2\text{ dm}^{-3}$ に減少した。これは、15%の減少である。

10

【0104】

図4は、重量分析の結果を、遠心後の上部液体相100  $\text{cm}^3$ あたりの残渣mgで示す。

【0105】

TMP濾液は、100  $\text{cm}^{-3}$ あたり348mgを示した。FT-LSSA処理によって残渣が100  $\text{cm}^{-3}$ あたり310mgに減少し、これは11%の減少である。

【0106】

この液をさらにFT-LSSAで処理すると、残渣はまた100  $\text{cm}^{-3}$ あたり290mgに減少した。これは、7%の減少である。

【0107】

SRCCで処理したTMP濾液では、280  $\text{mg dm}^{-3}$ の残渣が測定され、これは20%の減少である。

20

【0108】

FT-LSSAによる前処理に引き続くSRCC処理の後で、重量分析では上部液体相の残渣は271  $\text{mg dm}^{-3}$ であった。これは12.5%の減少に相当する。

【0109】

最後に、他の結果のチェックのために、熱重量分析を図5に報告する。ここで、対応する鉱物による1回処理による物質減を黒棒で示し、タルク前処理に引き続く各鉱物による2次処理を、薄灰色で示す。ここで、左側の黒棒はLSSAによる1回処理後の結果を表す。右側の棒は、SRCCによる1回処理の結果を表す。左側の灰色の棒はLSSAによる第1処理およびLSSAによる第2処理の後の結果に関し、一方右側の灰色の棒は、LSSAによる第1処理およびSRCCによる第2処理の結果を示す。

30

【0110】

表面積の小さいタルクでの遠心分離後の残渣(左の黒棒)は1000 に加熱したとき2%の揮発物質を失った。

【0111】

この前処理サンプルをFT-LSSAで再処理した場合(左の灰色の棒)は、さらに1.1%失ったのみであった。SRCCは表面に2.3%の物質を吸着した。(右の黒棒) FT-LSSAで前処理したTMP濾液をさらに、SRCCで処理すると、1.3%の物質をSRCC残渣に吸着しただけであるという結果だった。(右の灰色の棒)

40

【0112】

したがって、サンプル由来の粒子物質を効果的に浄化するにはSRCCが好ましく、一方、細かいコロイド状ピッチの有機物質を捕捉するにはタルクが好ましい。

【0113】

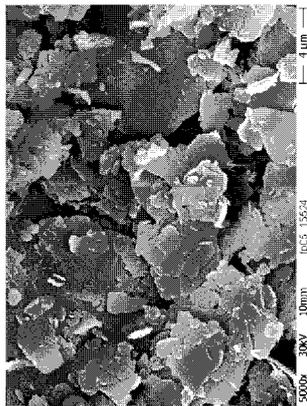
したがって、特別に表面反応した炭酸カルシウムは製紙環境におけるピッチ種を容易に吸着することが示された。典型的なピッチコントロールタルクはパルプ液に含まれ得るすべての成分に対応するに十分な表面積を有していないことが明らかである。さらに、タルクが脂溶性成分を前選択するということは、クーロン相互作用は実質的に存在しないことを意味する。表面反応した炭酸カルシウムまたは極性の活性表面反応した炭酸カルシウムと非極性タルクとの組合せは、TMP木材ピッチに対するような相乗的水システム処理の

50

可能性を提供する。

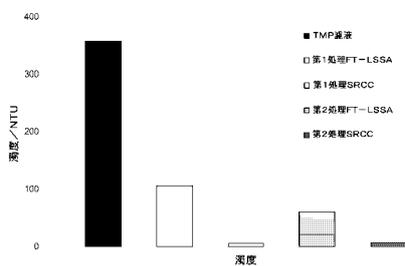
【図1】

Figure 1



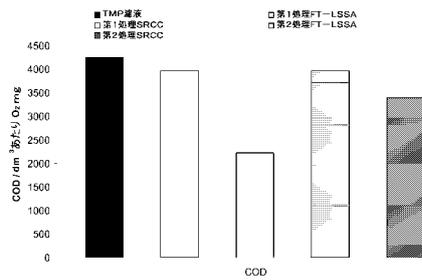
【図2】

Figure 2



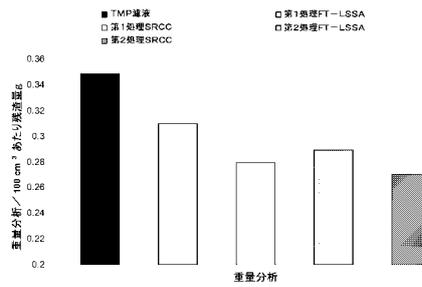
【図3】

Figure 3



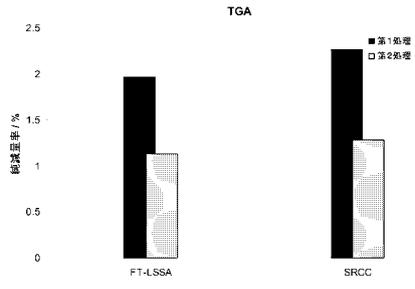
【図4】

Figure 4



【 図 5 】

Figure 5



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 J 20/12 (2006.01) B 0 1 J 20/12 A

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ガンテンバイン, ダニエル

スイス国、ツエー・ハー - 4 1 4 5 ・ゲンペン、ハウプトシュトラッセ・3 9

(72)発明者 シエルコツブ, ヨアヒム

スイス国、ツエー・ハー - 8 9 5 6 ・キルバンゲン、プエヒビュールシュトラッセ・3

(72)発明者 ゲイン, パトリック・エイ・シー

スイス国、ツエー・ハー - 4 8 5 2 ・ロートリスト、シュトウデンベーク・8

審査官 前田 知也

(56)参考文献 特表2002-533550(JP, A)

特表2006-523251(JP, A)

特開2000-096473(JP, A)

特開2001-271289(JP, A)

特開2003-293276(JP, A)

特開平03-076885(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21H11/00-27/42