

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-536257

(P2016-536257A)

(43) 公表日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/143 (2006.01)	CO1B 33/143	4D015
BO1D 21/01 (2006.01)	BO1D 21/01 102	4G072
D21H 21/10 (2006.01)	BO1D 21/01 106	4L055
	BO1D 21/01 107A	
	BO1D 21/01 107B	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-535466 (P2016-535466)	(71) 出願人	509131443
(86) (22) 出願日	平成26年8月20日 (2014. 8. 20)		アクゾ ノーベル ケミカルズ インター ナショナル ベスローテン フェンノート シャップ
(85) 翻訳文提出日	平成28年3月22日 (2016. 3. 22)		Akzo Nobel Chemical s International B. V
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/067695		.
(87) 国際公開番号	W02015/024951		オランダ国 エヌエルー6824 ベーエ ム アーネム, ヴェルパーヴェグ 76
(87) 国際公開日	平成27年2月26日 (2015. 2. 26)	(74) 代理人	100092783
(31) 優先権主張番号	13181479.0		弁理士 小林 浩
(32) 優先日	平成25年8月23日 (2013. 8. 23)	(74) 代理人	100095360
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 片山 英二
(31) 優先権主張番号	13188730.9	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成25年10月15日 (2013.10.15)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカゾル

(57) 【要約】

本発明は、約10より高いpH、約6:1から約16:1というSiO₂:M₂Oのモル比であって、ここで、Mはアルカリ金属であるモル比、約3000mgSiO₂/lより高い可溶性シリカの濃度および約18から約40%というS値を有するシリカゾルに関する。本発明はさらに、シリカゾルを生成するためのプロセスに関し、そのプロセスは、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を1~4のpHに酸性化して酸性ゾルを形成する工程、その酸性ゾルを、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化してゾル中間体を得て、そのゾル中間体が約5~約8のpHに達したら、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の添加を中断する工程、そのゾル中間体を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えずに約10~約6000秒の時間にわたって攪拌する工程、そのゾル中間体を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化して、約10より高いpHおよび約6:1~約16:1というSiO₂:M₂Oのモル比であって、ここで、Mはアルカリ金属であるモル比を有するシリカゾルを得る工程、ならびに必要に応じて、その酸性ゾル、ゾル中間体またはシリカゾルにアルミニウム化合物を加える工程を含む。本発明はさらに、本発明のプロセスによって入手可能なシリカゾルに関する。本発明はさらに、浄水ならびに紙および板紙の製造における凝集剤としてのシリカゾルの使用に関する。本発明はさらに、紙および板紙を製造するためのプロセスに関し、そのプロセスは:(i)セルロース繊維を含む水性懸濁液を提供する工程;(ii)上記シリカゾルを含む1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤をその懸濁液に加える工程;および(iii)得られた懸濁液を脱水して、紙または板紙のシートまたはウェブを提供する工程を含む。

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 10 より高い pH、約 6 : 1 から約 16 : 1 という $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ のモル比であって、ここで、M はアルカリ金属であるモル比、約 3000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ より高い可溶性シリカの濃度および約 18 から約 40 % という S 値を有する、シリカゾル。

【請求項 2】

前記ゾルが、Al を含み、好ましくは、前記ゾルが、アルミニウムによって修飾されたシリカ粒子を含む、請求項 1 に記載のシリカゾル。

【請求項 3】

前記ゾルが、約 25 : 1 から約 250 : 1、好ましくは、約 50 : 1 から約 200 : 1 という Si : Al のモル比を有する、請求項 1 または 2 に記載のシリカゾル。

10

【請求項 4】

前記ゾルが、アルミニウムを本質的に含まないシリカ粒子を含み、好ましくは、前記シリカゾルが、少なくとも約 400 : 1、好ましくは、少なくとも約 500 : 1 という Si : Al のモル比を有する、請求項 1 に記載のシリカゾル。

【請求項 5】

前記ゾルが、少なくとも約 500 m^2 / g 、好ましくは、約 750 から約 1300 m^2 / g という比表面積を有するシリカ粒子を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

【請求項 6】

前記ゾルが、約 3 から約 20 重量%、好ましくは、約 5 から約 15 重量% というシリカ含有率を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

20

【請求項 7】

前記ゾルが、約 10.5 から約 11.5 という pH を有する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

【請求項 8】

前記ゾルが、少なくとも 20 %、好ましくは、約 26 から約 38 %、より好ましくは、約 30 から約 35 % という S 値を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

【請求項 9】

前記ゾルが、約 8 : 1 から約 15 : 1、好ましくは、約 10 : 1 から約 14 : 1 という $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ のモル比を有し、ここで、M はアルカリ金属であり、好ましくは、M はナトリウムである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

30

【請求項 10】

前記ゾルが、少なくとも約 3500 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ 、好ましくは、約 4000 から約 12000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ 、最も好ましくは、約 4500 から約 6000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ という可溶性シリカの濃度を有する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

【請求項 11】

前記ゾルが、少なくとも約 4.0 mS / cm 、好ましくは、約 6.0 から約 10.0 mS / cm という伝導率を有する、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のシリカゾル。

40

【請求項 12】

シリカゾルを生成するためのプロセスであって、

(a) アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を 1 から 4 の pH に酸性化して酸性ゾルを形成する工程であって、好ましくは、前記アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を酸性化するために酸性陽イオン交換体を使用する、工程、

(b) 前記酸性ゾルを、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化してゾル中間体を得て、前記ゾル中間体が約 5 から約 8 の pH、好ましくは、約 6 から約 8 の pH に達したら、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の添加を中断する、工程、

(c) 前記ゾル中間体を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えずに約 10 から約 600

50

0秒、好ましくは、約60から約5000秒の時間にわたって攪拌して、好ましくは、粒子凝集および/またはマイクロゲル形成を得る工程、および

(d) 前記ゾル中間体を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化して、約10より高いpHおよび約6:1から約16:1というSiO₂:M₂Oのモル比であって、ここで、Mはアルカリ金属であるモル比を有するシリカゾルを得る工程であって、好ましくは、前記pHは、約10.5から約11.5であり、SiO₂:M₂Oの前記モル比は、約10:1から約14:1であり、好ましくは、Mは、ナトリウムである、工程、

(e) 必要に応じて、前記酸性ゾル、ゾル中間体またはシリカゾルにアルミニウム化合物を加える工程

10

を含む、プロセス。

【請求項13】

前記プロセスが、前記酸性ゾル、ゾル中間体またはシリカゾルにアルミニウム化合物を加える工程を含み、好ましくは、前記アルミニウム化合物は、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えない攪拌に供されたゾル中間体に加えられるか、または前記ゾル中間体をアルカリ化している間およびアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えている間に加えられる、請求項12に記載のプロセス。

【請求項14】

前記アルミニウム化合物が、約25:1から約250:1、好ましくは、約50:1から約200:1というSi:Alのモル比を有するシリカゾルが得られる量で加えられる、請求項12または13に記載のプロセス。

20

【請求項15】

請求項12から14のいずれか一項に記載のプロセスによって得られるシリカゾル。

【請求項16】

好ましくは、浄水ならびに紙および板紙の製造における凝集剤としての、より好ましくは、紙および板紙の製造における濾水歩留向上剤としての、請求項1から11のいずれか一項に記載のシリカゾルの使用。

【請求項17】

紙および板紙を製造するためのプロセスであって：

(i) セルロース繊維を含む水性懸濁液を提供する工程；

30

(ii) 請求項1から11のいずれか一項に記載のシリカゾルを含む1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤を前記懸濁液に加える工程；および

(iii) 得られた懸濁液を脱水して、紙もしくは板紙のシートもしくはウェブまたは板紙を提供する工程

を含む、プロセス。

【請求項18】

前記1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤が、カチオン性ポリマー、好ましくは、カチオン性デンブロンおよび/またはカチオン性合成ポリマー、好ましくは、カチオン性ポリアクリルアミドを含む、請求項17に記載のプロセス。

【請求項19】

40

前記1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤が、アニオン性ポリマー、好ましくは、アニオン性ポリアクリルアミドを含む、請求項17または18に記載のプロセス。

【請求項20】

アルミニウム化合物、好ましくは、ミョウバンまたはポリ塩化アルミニウムを前記懸濁液に加える工程をさらに含む、請求項17から19のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカゾルならびにその生成および使用に関する。本発明は、凝集剤として、特に、製紙における濾水歩留向上剤(drainage and retention aid)として使用するの

50

に適したシリカゾルを提供する。

【背景技術】

【0002】

製紙技術では、セルロース繊維ならびに任意の充填剤および添加剤を含む水性懸濁液は、ヘッドボックスに供給され、そのヘッドボックスは、そのセルロース懸濁液をフォーミングワイヤ上に吐出する。そのセルロース懸濁液から水を排出させることにより、湿潤紙ウェブを得て、これをさらに脱水し、紗紙機の乾燥部で乾燥させる。従来、セルロース懸濁液に濾水歩留向上剤を投入することにより、濾水を促進し、セルロース繊維上への微粒子の吸着を増加させて、それらの微粒子を繊維に留まらせる。

【0003】

シリカゾルは、通常、荷電有機ポリマーと併用して、濾水歩留向上剤として広く使用されている。そのような添加剤系は、製紙業界において現在使用されている最も有効なもの1つである。当分野で公知のシリカゾルの例としては、米国特許第4,388,150号明細書および米国特許第6,372,806号明細書、ならびに国際公開第91/07350号、国際公開第91/07351号、国際公開第94/05596号、国際公開第98/30753号、国際公開第98/56715号、国際公開第00/66491号、国際公開第00/66492号、国際公開第2005/097678号、国際公開第2005/100241号、国際公開第2008/150230号および国際公開第2010/006994号に開示されているものが挙げられる。

【0004】

紙および板紙 (board) の製造において、改善された濾水性能および歩留性能を有するシリカゾルを提供することは望ましいだろう。そのようなシリカゾルを生成するための方法を提供することもまた望ましいだろう。また、改善された濾水性能および歩留性能を有する紙および板紙を製造するためのプロセスを提供することも望ましいだろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第4,388,150号明細書

【特許文献2】米国特許第6,372,806号明細書

【特許文献3】国際公開第91/07350号

【特許文献4】国際公開第91/07351号

【特許文献5】国際公開第94/05596号

【特許文献6】国際公開第98/30753号

【特許文献7】国際公開第98/56715号

【特許文献8】国際公開第00/66491号

【特許文献9】国際公開第00/66492号

【特許文献10】国際公開第2005/097678号

【特許文献11】国際公開第2005/100241号

【特許文献12】国際公開第2008/150230号

【特許文献13】国際公開第2010/006994号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、概して、約10より高いpH、約6~約16というSiO₂:M₂Oのモル比であって、ここで、Mはアルカリ金属であるモル比、約3000mgSiO₂/lより高い可溶性シリカの濃度および約18~約40%というS値を有するシリカゾルに関する。

【0007】

本発明はさらに、シリカゾルを生成するためのプロセスに関し、そのプロセスは、

(a) アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を1~4のpHに酸性化して酸性ゾルを形成する工

10

20

30

40

50

程、

(b) その酸性ゾルを、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化してゾル中間体 (intermediate sol) を得て、そのゾル中間体が約 5 ~ 約 8 の pH に達したら、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の添加を中断する工程、

(c) そのゾル中間体を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えずに約 10 秒 ~ 約 600 秒の時間にわたって攪拌する工程、

(d) そのゾル中間体を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化して、約 10 より高い pH および約 6 : 1 ~ 約 16 : 1 という SiO₂ : M₂O のモル比であって、ここで、M はアルカリ金属であるモル比を有するシリカゾルを得る工程、および

(e) 必要に応じて、上記酸性ゾル、ゾル中間体またはシリカゾルにアルミニウム化合物を加える工程

を含む。

【0008】

本発明は、本発明のプロセスによって入手可能なシリカゾルにも関する。

【0009】

本発明はさらに、浄水における凝集剤、ならびに紙および板紙の製造における濾水歩留向上剤の両方としての、本発明のシリカゾルの使用に関する。

【0010】

本発明はさらに、概して、紙および板紙を製造するためのプロセスに関し、そのプロセスは：

(i) セルロース繊維を含む水性懸濁液を提供する工程；

(ii) その懸濁液に、本発明のシリカゾルを含む 1 つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤を加える工程；および

(iii) 得られた懸濁液を脱水して、紙または板紙のシートまたはウェブを提供する工程

を含む。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明によると、凝集剤として、例えば、製紙および浄水の際の凝集剤として、特に、製紙の際の濾水歩留向上剤としての使用に適した、本明細書中では「ゾル」、「シリカ粒子のゾル」または「シリカ粒子を含むゾル」とも称されるシリカゾルが提供される。用語「濾水歩留向上剤」は、本明細書中で使用されるとき、1 つまたはそれ以上の添加剤のことを指し、その添加剤は、水性セルロース懸濁液に加えられると、前記 1 つまたはそれ以上の添加剤を加えないときに得られるものよりも、優れた濾水および / または歩留まりを与えるものである。

【0012】

本発明のシリカゾルは、紙および板紙の製造における添加剤として使用されるとき、特に、低伝導率を有するおよび / またはカチオン要求量が少ないセルロース懸濁液から紙および板紙を製造するとき、いくつかの改善点を提供する。そのようなセルロース懸濁液は、例えば、非一貫製紙工場および非一貫板紙工場ならびにかなりの量の再生繊維を使用する工場における、化学パルプおよび再生繊維パルプからの紙および板紙の製造において通常使用される。本発明に係るシリカゾルを使用すると、濾水 (脱水) および歩留まりを高めること、乾燥部における蒸気消費量を減少させること、ならびに / または紙および板紙を製造する機械の速度を高めることが可能となり、より少ない量の添加剤を使用して対応する濾水および歩留まりの効果がもたらされ、紙および板紙の形成が改善され、それにより、紙製造プロセスおよび板紙製造プロセスの改善、製造された紙および板紙の質の改善ならびに経済的利益がもたらされる。本発明のシリカゾルは、特に水で希釈されているとき、改善された安定性、ならびに沈殿、凝集およびゲル化に対する改善された安定性も示す。これにより、本発明は、シリカゾルの応用および使用に関して利益を提供する。

10

20

30

40

50

【0013】

好ましくは、本発明に係るゾルは、水性である。そのゾルは、好ましくはアニオン性であり、好ましくはコロイド状、すなわちコロイドの範囲の粒径である、シリカ粒子、すなわち、シリカもしくは SiO_2 の粒子またはそれらに基づく粒子を含む。このタイプの水性分散液は、通常、ゾルと称される。好ましくは、それらのシリカ粒子は、ケイ酸含有化合物、例えば、ケイ酸およびケイ酸塩の縮合重合によって調製されてきた。そのゾルの水相および/またはシリカ粒子には、他の成分または構成要素も存在し得る。そのような成分または構成要素は、不純物として、または意図的な投入もしくは改変の結果として、存在し得る。

【0014】

本発明のシリカゾルは、少なくとも約10.0または少なくとも約10.2、通常、少なくとも約10.5のpHを有する。通常、シリカゾルのpHは、最大約11.5、より頻繁には、最大約11.3、頻繁には、およそ約11.0である。

【0015】

本発明のシリカゾルは、少なくとも約6:1、好適には、少なくとも約8:1、好ましくは、少なくとも約10:1という SiO_2 : M_2O のモル比を有し、ここで、Mは、アルカリ金属である。 SiO_2 : M_2O のモル比は、通常、最大16:1、好適には、最大約15:1または最大約14:1である。アルカリ金属Mは、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびそれらの混合物、好ましくは、ナトリウムであり得、上で定義されたモル比は、好ましくは、 SiO_2 : Na_2O のモル比である。

【0016】

本発明のシリカゾルは、液体ゾル1リットルあたり少なくとも約3,000mgの SiO_2 ($\text{mg SiO}_2 / \text{l}$)、通常、少なくとも約3,500 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ または少なくとも約4,000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ という可溶性シリカの濃度を有する。可溶性シリカの濃度は、最大約12,000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ 、通常、最大約10,000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ または最大約8,000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ 、好適には、最大約6,000 $\text{mg SiO}_2 / \text{l}$ であり得る。シリカゾルは、好ましくは水性であり、上記の値は、好ましくは、水性ゾル1リットルあたりの値 ($\text{mg SiO}_2 / \text{l}$) である。可溶性シリカの濃度は、UV-VIS分光光度計Helios Alfa, Unicamを使用して、J. B. MullinおよびJ. P. RileyによってAnal. Chim. Acta, vol.12 (1955), pp. 162-176に記載されたように測定され、計算される。

【0017】

本発明のシリカゾルは、通常、少なくとも約3.0mS/cmまたは少なくとも約4.0mS/cm、好適には、少なくとも約5.0または少なくとも約6.0mS/cm、好ましくは、少なくとも約7.0mS/cmという伝導率を有する。通常、伝導率は、最大約12.0mS/cm、好適には、最大約10.0mS/cmである。伝導率は、公知の手法を用いて、例えば、Conductivity Meter CDM92, Radiometer, Copenhagenを用いて、測定され得る。

【0018】

本発明のシリカゾルは、通常、少なくとも約18%または少なくとも約20%、好適には、少なくとも約26%または少なくとも約30%というS値を有する。通常、S値は、最大約40%または最大約38%、好適には、最大約35%である。S値は、R. K. IlerおよびR. L. DaltonによってJ. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957に記載されたように測定され、計算される。シリカゾルのS値は、凝集物またはマイクロゲルの形成の程度を示唆し、S値が低いほど、凝集物またはマイクロゲルの形成の程度が高いことが示唆される。

【0019】

本発明のシリカゾルは、アルミニウムを含むことがあり、そのシリカゾルは、アルミニウムで修飾されていることがある。そのアルミニウムは、ゾルの連続相すなわち水相および/またはシリカ粒子に存在し得る。好適には、シリカゾルは、アルミニウムで修飾され

10

20

30

40

50

たシリカ粒子を含み、好ましくは、そのシリカ粒子は、アルミニウムで表面が修飾されている。シリカゾルが、アルミニウムを含む場合、ならびにゾルおよび/またはシリカ粒子が、上で定義されたようにアルミニウムで修飾されている場合、そのシリカゾルは、通常、少なくとも約4:1または少なくとも約25:1、好適には、少なくとも約50:1、好ましくは、少なくとも約75:1というSi:Alのモル比を有し、Si:Alのモル比は、最大約400:1、通常、最大約250:1、好適には、最大約200:1、好ましくは、最大約150:1であり得る。

【0020】

あるいは、本発明のシリカゾルは、アルミニウムを含まないことがあるかまたは本質的に含まないことがあり、そのシリカゾルは、アルミニウムで修飾されていないシリカ粒子を含み得る。これは、アルミニウムが、そのゾルの中に不純物として、そのゾルの連続相すなわち水相に、および/またはシリカ粒子に、存在し得ることを意味し、ひいては、そのシリカゾルが、シリカゾルを調製するために使用される出発物質の特性に応じて、通常、少なくとも約400:1または少なくとも約500:1、好適には、少なくとも約600:1というSi:Alのモル比を有することを意味する。

10

【0021】

ゾルのシリカ粒子は、通常、少なくとも約300 m²/gまたは少なくとも約500 m²/g、好適には、少なくとも約600 m²/g、好ましくは、少なくとも約750 m²/gという比表面積を有する。比表面積は、通常、最大1500 m²/gまたは少なくとも約1300 m²/g、好適には、最大約1100 m²/gである。比表面積は、例えば、Searnsによって記載されたようにおよび米国特許第5,176,891号に記載されているように、アルミニウム化合物およびホウ素化合物のような滴定を妨害し得る、サンプル中に存在する任意の化合物を適切に除去するかまたはそれらについて調整した後、G.W.Searns, Jr.によってAnalytical Chemistry 28 (1956): 12, 1981-1983に記載されたようにNaOHによる滴定を用いて測定される。本明細書中に与えられる比表面積は、ゾル中に存在するシリカ粒子の平均比表面積である。

20

【0022】

本発明のシリカゾルは、通常、少なくとも約2重量%または少なくとも約3重量%、好適には、少なくとも約5重量%または少なくとも約8重量%、好ましくは、少なくとも約10重量%というシリカ(SiO₂)含有率を有する。通常、シリカ含有率は、最大約30重量%または最大約20重量%、好適には、最大約15重量%である。輸送を簡単にするためおよび輸送費を減少させるために、一般には、本発明の高濃度シリカゾルを輸送することが好ましいが、使用前に、実質的により低いシリカ含有率まで、例えば、約0.05~約2重量%または約0.1~1.5重量%というシリカ含有率に本シリカゾルを水で希釈および混合することも可能である。紙および板紙を製造するためのプロセスにおいて使用する前に水で希釈および混合すると、セルロース懸濁液の完成紙料(furnish)構成要素との良好な混合がもたらされ得る。本発明のシリカゾルに関連する利点の1つは、本発明のシリカゾルが、水、特に、製紙業界において通常使用される、かなりの量のカルシウムを含む水による希釈に影響されにくいこと、およびそれにより、本シリカゾルが、凝集およびゲル化をもたらし得る高温での長期間の貯蔵中でも沈殿に対して改善された安定性を示すことである。

30

40

【0023】

本シリカゾルに関連する別の利点は、本シリカゾルをセルロース懸濁液にそのまままたは高シリカ含有率で加えてもよいこと、すなわち、水で希釈および混合せずに、セルロース懸濁液に加えてもよいことであり、セルロース懸濁液の完成紙料構成要素とのなおも良好なまたは改善された混合がもたらされる。

【0024】

本発明のシリカゾルの粘度は、例えば、ゾルのシリカ含有率に応じて変動し得る。粘度は、少なくとも約2 cPまたは少なくとも約3 cP、好適には、少なくとも約3.5 cPであることが多い。通常、粘度は、最大約15 cPまたは最大約10 cP、好適には、最大

50

約 8.0 cP である。粘度は、公知の手法を用いて、例えば、Brookfield Viscometer LVDV-II+Pro, ULA(00) スピンドルを使用して、測定され得る。

【0025】

本発明によると、本シリカゾルは、酸性化、アルカリ化、粒子形成、粒子成長、粒子凝集およびマイクロゲル形成、任意のアルミニウム修飾および任意の濃縮を含むプロセスによって、アルカリ金属ケイ酸塩を出発物質として使用して生成され得る。好ましくは、出発物質は、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液すなわち水ガラスである。好適なアルカリ金属ケイ酸塩の例としては、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムおよびそれらの混合物が挙げられ、好ましくは、ケイ酸ナトリウムである。アルカリ金属ケイ酸塩は、通常、約 1 : 1 ~ 約 15 : 1、好適には、約 1.5 : 1 ~ 約 4.5 : 1、好ましくは、約 2.5 : 1 ~ 約 4.0 : 1 という $SiO_2 : M_2O$ のモル比を有し、ここで、M は、アルカリ金属である。使用されるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液は、通常、約 1 ~ 約 35 重量%、好適には、約 3 ~ 約 30 重量% という SiO_2 含有率を有する。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液は、通常、約 12 より高い、典型的には、約 13 より高い pH を有する。

10

【0026】

上記プロセスにおいて、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液は、酸性化に供される。その酸性化の間に、好ましくは、シリカ粒子の形成および成長が生じる。酸性化は、鉱酸、例えば、硫酸、塩酸およびリン酸を加えることによって、ならびに / または酸性化のための公知の他の化学物質、例えば、硫酸アンモニウムおよび二酸化炭素を用いて行われ得る。好ましくは、酸性化は、酸性陽イオン交換体を用いて行われる。酸性化は、好ましくは、強酸性陽イオン交換樹脂、例えば、スルホン酸型の陽イオン交換樹脂を用いて行われる。通常、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の酸性化を行うことにより、約 1.0 ~ 約 4.0、好適には、約 2.0 ~ 約 4.0、好ましくは、約 2.2 ~ 約 3.0 の pH を有する酸性化された水溶液すなわち酸性ゾルがもたらされる。

20

【0027】

酸性ゾルは、さらなる粒子成長および / もしくは粒子凝集または凝塊形成に供され得る。これは、いくらか長い期間、例えば、1 日間もしくは最大約 3 ~ 約 4 日間にわたる室温での貯蔵によって、またはより短い時間がより高い温度で使用されるように時間の長さおよび温度を調整できる熱処理によって達成され得る。非常に短い時間ではかなり高い温度を使用することが可能であり、いくらかより長い時間ではより低い温度を使用することも可能である。熱処理では、酸性化されたゾルは、少なくとも約 25 ~ 約 95、好適には、約 30 ~ 約 80 の温度で加熱され得る。熱処理は、通常、少なくとも約 10 分間、好適には、約 15 ~ 約 600 分間または約 20 ~ 約 240 分間にわたって行われる。

30

【0028】

酸性ゾルは、アルカリ化に供され、そのアルカリ化は、従来アルカリ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムならびにアルカリ金属ケイ酸塩、好ましくは、アルカリ金属、モル比、シリカ含有率および pH 値をはじめとした上で定義されたような出発物質のアルカリ金属ケイ酸塩水溶液または水ガラスを使用して、行われ得る。そのアルカリ化は、好適には、少なくとも約 10、通常、少なくとも約 10.5 という pH まで行われ、そのアルカリ化は、通常、最大約 11.5 という pH まで行われる。アルカリ化は、さらに通常、少なくとも約 6 : 1、好適には、少なくとも約 8 : 1、好ましくは、少なくとも約 10 : 1 という $SiO_2 : M_2O$ の最終モル比まで行われ、ここで、M は、アルカリ金属であり、その最終モル比は、最大 16 : 1、好適には、最大約 15 : 1 または最大約 14 : 1 であり得る。

40

【0029】

粒子凝集およびマイクロゲル形成は、いくつかの方法で達成され得る。凝集物およびマイクロゲルの形成の程度は、酸性化およびアルカリ化の工程の塩およびシリカの含有量、ならびにアルカリ金属ケイ酸塩溶液および / または酸性ゾルが約 5 ~ 約 8 の範囲の pH にお

50

いて最低限の安定性を経験している時間および頻度によって影響され得る。長時間にわたって、通常、1～1200秒間または10～600秒間にわたって、5～約8、通常、約6～約8の範囲のpHにおいて、アルカリ金属ケイ酸塩溶液および酸性ゾルを、それぞれ酸性化およびアルカリ化の工程に激しく攪拌し続けることによって、上で定義されたような最終的なシリカゾルのS値に対応する、所望の程度の凝集物およびマイクロゲルの形成を得ることができる。好適には、粒子凝集およびマイクロゲル形成は、上で定義されたpHおよび時間におけるアルカリ化工程の間にもたらされる。

【0030】

好ましくは、酸性ゾルは、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってアルカリ化されることにより、ゾル中間体が得られ、次いで、そのゾル中間体が、約5～約8のpH、好ましくは、約6～約8のpHに達したら、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の添加を停止する。続いて、そのゾル中間体は、少なくとも約10秒間、好適には、少なくとも約60秒間、好ましくは、少なくとも約300秒間にわたって攪拌され、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えずに最大約6000秒間、好適には、最大約5000秒間、好ましくは、最大約1200秒間、好ましくは、約300～約1200秒間にわたって攪拌され得、ここで、そのゾル中間体は、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加えることによってさらにアルカリ化されることにより、約10より高いpHおよび約6:1～約16:1というSiO₂:M₂Oのモル比を有するシリカゾルが得られ、ここで、Mは、アルカリ金属であり、好ましくは、pHは、約10.5～約11.5であり、SiO₂:M₂Oのモル比は、約10:1～約14:1であり、好ましくは、Mは、ナトリウムである。

10

20

【0031】

シリカゾルは、アルミニウムを含むことがあり、アルミニウムで修飾されていることがある。アルミニウム修飾は、酸性ゾル、ゾル中間体またはアルカリ化されたゾル、すなわちシリカゾル、例えば、アルカリ化されているゾル、すなわちアルカリ化中のゾルにアルミニウム化合物を加えることによって達成され得、ここで、そのアルミニウム化合物は、上で定義されたようなアルカリ金属ケイ酸塩水溶液とともに加えられ得る。好適なアルミニウム化合物の例としては、アルカリ性アルミニウム塩、例えば、アルミン酸塩、好適には、水性アルミン酸塩、例えば、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムおよびそれらの混合物が挙げられ、好ましくは、アルミン酸ナトリウムである。アルミニウム化合物を使用するとき、それは、好ましくは、上で定義されたようなSi:Alのモル比をもたらす量で加えられる。

30

【0032】

所望であれば、アルカリ化の後に得られたシリカゾルは、濃縮に供され得る。これは、公知の様式で、例えば、浸透圧法、蒸発および限外濾過によって、行われ得る。シリカゾルの濃縮は、それが部分的にまたは(of)完全にアルカリ化された後に、行われ得る。

【0033】

得られたシリカゾルを水で希釈することにより、シリカ含有率を所望の値にまで低下させることができる。水による希釈は、通常、シリカ含有率を約0.05～約2重量%または約0.1～1.5重量%の範囲内にする。精製水による希釈は、通常、シリカゾルの安定性を高める。

40

【0034】

本発明のシリカゾルは、例えば、パルプ、紙および板紙の製造における凝集剤としての使用、好ましくは、濾水歩留向上剤としての使用、ならびに様々な種類の廃水の精製とパルプ業界および製紙業界からの白濁水の精製の両方のための浄水における使用に適している。それらのシリカゾルは、アニオン性ポリマー、両性ポリマー、非イオン性ポリマーおよびカチオン性ポリマーならびにそれらの混合物から選択され得る1つまたはそれ以上の有機ポリマーと組み合わせて、凝集剤として、好ましくは、濾水歩留向上剤として使用され得る。凝集剤ならびに濾水歩留向上剤としてのそのようなポリマーの使用は、当分野で周知である。

【0035】

50

上記ポリマーは、天然または合成の起源から得ることができ、それらは、直鎖状、分枝状または架橋されたものであり得る。一般に好適な有機ポリマーの例としては、アニオン性、両性およびカチオン性デンブun；本質的に直鎖状、分枝状および架橋されたアニオン性およびカチオン性アクリルアミド系ポリマーを含む、アニオン性、両性およびカチオン性アクリルアミド系ポリマー；ならびにカチオン性ポリ（塩化ジアリルジメチルアンモニウム）；カチオン性ポリエチレンイミン；カチオン性ポリアミン；カチオン性ポリアミデアミンおよびビニルアミド系ポリマー、メラミン - ホルムアルデヒドおよび尿素 - ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。好適には、上記シリカゾルは、少なくとも1つのカチオン性または両性ポリマー、好ましくは、単独で使用され得るカチオン性デンブunおよびカチオン性ポリアクリルアミドと組み合わせて、互いにまたは他のポリマーとともに、例えば、他のカチオン性および/またはアニオン性ポリマー、好適には、アニオン性ポリアクリルアミドとともに、使用される。そのポリマーの重量平均分子量は、好適には、約1,000,000より高く、好ましくは、約2,000,000より高い。そのポリマーの重量平均分子量の上限は、重大ではなく；それは、約50,000,000、通常、約30,000,000、好適には、約25,000,000であり得る。しかしながら、天然の起源から得られるポリマーの重量平均分子量は、それより高い場合がある。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明のシリカゾルはまた、上に記載された有機ポリマーを同時使用してまたは同時使用しないで、1つまたはそれ以上の凝固剤と組み合わせて使用され得る。好適な凝固剤の例としては、有機凝固剤、例えば、水溶性有機ポリマー凝固剤、および無機凝固剤が挙げられる。それらの凝固剤は、単独でまたは一緒に使用され得、すなわち、ポリマー凝固剤は、無機凝固剤と組み合わせて使用され得る。それらの凝固剤は、好ましくは、カチオン性である。好適な水溶性カチオン性有機ポリマー凝固剤の例としては、カチオン性ポリアミン、ポリアミデアミン、ポリエチレンイミン、ジシアンジアミド縮合ポリマー、ならびに約50~100モル%のカチオン性モノマーおよび0~約50モル%の他のモノマーから形成された水溶性エチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物のポリマーが挙げられる。カチオン性モノマーの量は、通常、少なくとも約80モル%、好適には、100モル%である。好適なカチオン性エチレン性不飽和モノマーの例としては、ジアルキルアミノアルキル（メタ）-アクリレートおよび-アクリルアミド、好ましくは、四級化された形態のもの、ならびにジアリルジアルキルアンモニウムクロリド、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）、好ましくは、DADMACのホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。カチオン性有機ポリマー凝固剤は、通常、1,000~700,000、好適には、10,000~500,000の範囲内の重量平均分子量を有する。好適な無機凝固剤の例としては、アルミニウム化合物、例えば、ミョウバンおよびポリアルミニウム化合物、例えば、ポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸アルミニウム、ポリケイ酸硫酸アルミニウムおよびそれらの混合物が挙げられ、好ましくは、ミョウバンおよびポリ塩化アルミニウムである。

【0037】

本発明に従って使用するための好適な濾水歩留向上剤は、本シリカゾルおよび1つまたはそれ以上の有機ポリマーおよび任意のアルミニウム化合物の様々な組み合わせを含む。本発明のプロセスにおいて使用するための好ましい濾水歩留向上剤の例としては、(i)本発明のシリカゾルおよびカチオン性デンブun、(ii)本発明のシリカゾル、カチオン性デンブunおよびアルミニウム化合物、好ましくは、ミョウバンおよびポリ塩化アルミニウム、(iii)本発明のシリカゾルおよびカチオン性ポリアクリルアミド、(iv)本発明のシリカゾル、カチオン性ポリアクリルアミドおよびアルミニウム化合物、好ましくは、ミョウバンおよびポリ塩化アルミニウム、(v)本発明のシリカゾル、カチオン性デンブunおよびカチオン性ポリアクリルアミド、(vi)本発明のシリカゾル、カチオン性デンブun、カチオン性ポリアクリルアミドおよびアルミニウム化合物、好ましくは、ミョウバンおよびポリ塩化アルミニウム、(vii)本発明のシリカゾル、カチオン性ポリアクリルアミドおよびアニオン性ポリアクリルアミド、(viii)本発明のシリカゾル、

カチオン性デンプンおよびアニオン性ポリアクリルアミド、ならびに(i x)本発明のシリカゾル、カチオン性デンプン、アニオン性ポリアクリルアミドおよびアルミニウム化合物、好ましくは、ミョウバンおよびポリ塩化アルミニウムが挙げられる。

【0038】

本発明に係る1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤は、水性セルロース懸濁液すなわち紙料(stock)に、従来の様式で任意の順序で加えられ得る。シリカゾルおよび有機ポリマーを含む濾水歩留向上剤を使用するとき、有機ポリマーを紙料に加えた後にシリカゾルを加えることが好ましいか、または逆の添加順序を使用してもよかつたとしてもそれらを同時に加えることが好ましい。1つの実施形態において、有機ポリマーは、汲上段階、混合段階および浄化段階から選択され得る、剪断段階の前に加えられ、シリカゾルは、その剪断段階の後に加えられる。別の実施形態において、シリカゾルおよび有機ポリマーは両方とも、プロセスの後半で、例えば、汲上段階、混合段階および浄化段階から選択され得る、高剪断の最後の段階の後に、好ましくは、セントリスクリーン(centri screen)の後に、加えられる。

10

【0039】

シリカゾルならびにアニオン性およびカチオン性有機ポリマーを含む濾水歩留向上剤を使用するとき、シリカゾルおよびアニオン性有機ポリマーを加える前にカチオン性有機ポリマーをセルロース懸濁液に加えることが好ましい。凝固剤を使用するとき、その凝固剤は、好ましくは、シリカゾルを加える前にセルロース懸濁液に加えられる。

20

【0040】

本発明に係る1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤は、とりわけ、濾水歩留向上剤のタイプおよび数、完成紙料のタイプ、充填剤の含有量、充填剤のタイプ、添加のタイミングなどに応じて、広い範囲内で変動し得る量で、脱水されるべき紙料に加えられる。一般に、それらの構成要素は、それらの構成要素を加えないときに得られる濾水および歩留まりよりも良好な濾水および歩留まりをもたらす量で加えられる。シリカゾルは、通常、乾燥完成紙料、すなわち乾燥セルロース繊維および任意の充填剤に基づいて SiO_2 として計算される少なくとも約0.001重量%、しばしば、少なくとも約0.005重量%の量で加えられ、上限は、通常、約1.0重量%、好適には、約0.5重量%である。各有機ポリマーは、通常、乾燥完成紙料に基づいて少なくとも約0.001重量%、しばしば、少なくとも約0.005重量%の量で加えられ、上限は、通常、約3重量%、好適には、約1.5重量%である。カチオン性ポリマー凝固剤を使用するとき、そのカチオン性ポリマー凝固剤は、乾燥完成紙料に基づいて少なくとも約0.05重量%の量で加えられ得る。好適には、その量は、約0.07~約0.5重量%の範囲内、好ましくは、約0.1~約0.35重量%の範囲内である。無機凝固剤としてアルミニウム化合物を使用するとき、そのアルミニウム化合物は、乾燥完成紙料に基づいて、 Al_2O_3 として計算される少なくとも約0.005重量%の量で加えられ得る。好適には、その量は、約0.01~約3.0重量%の範囲内、好ましくは、約0.05~約2.0重量%の範囲内である。

30

【0041】

紙および板紙の製造における従来のものであるさらなる添加剤、例えば、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、蛍光増白剤、染料、ロジン系サイズ剤およびセルロース反応性サイズ剤のようなサイズ剤、例えば、アルキルケテン二量体およびアルケニルケテン二量体ならびにケテン多量体、無水コハク酸アルキルおよび無水コハク酸アルケニルなども、当然のことながら、本発明のシリカゾルと組み合わせて使用され得る。セルロース懸濁液は、無機充填剤、例えば、カオリン、陶土、二酸化チタン、石膏、タルク、ならびに天然炭酸カルシウムおよび合成炭酸カルシウム、例えば、チョーク、粉碎大理石および沈降炭酸カルシウムも含み得る。

40

【0042】

用語「紙および板紙」は、本明細書中で使用されるとき、すべてのタイプのセルロースのシートまたはウェブ様の製品を意味する。上記プロセスは、セルロース繊維すなわちセルロース含有繊維の種々のタイプの懸濁液からの紙および板紙の製造において使用され得

50

、その懸濁液は、好適には、乾燥物質に基づいて、少なくとも約25重量%、好ましくは、少なくとも約50重量%のそのような繊維を含む。その懸濁液は、化学パルプ、例えば、硫酸塩パルプ、亜硫酸塩パルプおよびオルガノソルブパルプ、機械パルプ、例えば、硬材と軟材の両方に由来する、サーモメカニカルパルプ、ケモサーモメカニカルパルプ、リファイナーパルプおよび碎木パルプからの、セルロース繊維から調製され得、また、必要に応じて脱インキパルプおよびそれらの混合物からの再生繊維にも基づき得、好ましくは、その懸濁液は、化学パルプ、再生繊維パルプおよびそれらの混合物を含むパルプから調製される。本発明によって得られる好適な紙および板紙のグレードの例としては、上質紙、テストライナー、ホワイトトップライナーおよびクラフトライナーが挙げられる。

【0043】

本発明のプロセスは、伝導率が比較的低いおよび/またはカチオン要求量が比較的小さいセルロース懸濁液からの紙および板紙の製造において特に有用である。この場合、ワイヤ上で脱水されるセルロース懸濁液の伝導率は、通常、少なくとも約0.5 mS/cm、好適には、少なくとも約0.75 mS/cmであり、それは、通常、最大約5.0 mS/cm、好適には、最大約4.0 mS/cmである。伝導率は、標準的な装置、例えば、Christian Bernerが供給するWTW LF 539機器によって測定され得る。さらに、この場合、シリカゾルを含む1つまたはそれ以上の濾水歩留向上剤が加えられるセルロース懸濁液のカチオン要求量は、通常、約0.75 meq/l未満であるかまたは約0.5 meq/l未満である。カチオン要求量は、BTGが供給するMutek Particle Charge Detectorによって測定され得る。

【0044】

セルロース懸濁液のpHは、約3~約10、好適には、少なくとも約3.5、好ましくは、約4~約9であり得る。

【実施例】

【0045】

本発明は、以下の実施例においてさらに例証されるが、しかしながら、それらの実施例は、本発明を限定すると意図されていない。別段述べられない限り、部および%は、それぞれ重量部および重量%に関し、すべての懸濁液は、水性である。

【0046】

実施例 1

本実施例は、本発明に係るシリカゾルの調製を例証する：

【0047】

3.5 : 1というSiO₂ : Na₂Oのモル比および5.0重量%というSiO₂含有率を有するケイ酸ナトリウム水溶液を、製造者の指示書に従って硫酸で再生しておいた陽イオン交換樹脂Amberlite IR-120 (Rohm & Haasから入手可能)で満たされたカラムにその水溶液をポンプで通すことによってイオン交換することにより、酸性シリカゾルを形成した。

【0048】

5.0重量%というSiO₂含有率を有する3000gの得られた酸性ゾルに、約3.4 : 1というSiO₂ : M₂Oのモル比および5.0重量%というSiO₂含有率を有するケイ酸ナトリウム水溶液を、得られる混合物が7.7というpHに達するまで、攪拌しながら加え、そこで、ケイ酸ナトリウム水溶液の添加を1974秒間にわたって一時的に停止し、次いで、ケイ酸ナトリウム水溶液の添加を、9.8というpHおよび20 : 1というSiO₂ : Na₂Oのモル比を有するアルカリ化されたゾルが形成されるまで再開した。

【0049】

そのアルカリ化されたゾルを、12.2重量%というSiO₂含有率まで限外濾過によって濃縮し、次いで、さらに3.4 : 1というSiO₂ : M₂Oのモル比および24.2重量%というSiO₂含有率を有するケイ酸ナトリウム水溶液を加えることにより、約12というSiO₂ : M₂Oのモル比を有する完全にアルカリ化されたシリカゾルが形成さ

10

20

30

40

50

れた。次いで、脱イオン水を加えることにより、約 12 重量%という最終的な SiO_2 含有率が得られた。

【0050】

Ex. 1 と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、12.1 重量%という SiO_2 含有率、11.0 という pH、12.5 というモル比 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 、5200 mg SiO_2 / l という可溶性シリカの濃度、35%という S 値を有し、 $870 \text{ m}^2 / \text{g}$ という比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0051】

実施例 2

本実施例は、本発明に係る別のシリカゾルの調製を例証する：

10

【0052】

ケイ酸ナトリウム水溶液を、得られる混合物が 7.6 という pH に達するまで、攪拌しながら酸性ゾルに加え、そこで、ケイ酸ナトリウム水溶液の添加を 4920 秒間にわたって一時的に停止し、次いで、ケイ酸ナトリウム水溶液の添加を再開したことを除いては、実施例 1 の手順を繰り返した。

【0053】

Ex. 2 と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、12.1 重量%という SiO_2 含有率、11.0 という pH、12.5 というモル比 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 、5400 mg SiO_2 / l という可溶性シリカの濃度、33%という S 値を有し、 $870 \text{ m}^2 / \text{g}$ という比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

20

【0054】

実施例 3

本実施例は、本発明に係るシリカゾルの調製を例証する：

【0055】

3.4 : 1 という $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ のモル比および 5.5% という SiO_2 含有率を有するケイ酸ナトリウム溶液を、製造者の指示書に従って塩酸で再生しておいた強酸性陽イオン交換樹脂 Lewatit MDS 1368 で満たされたカラムにその溶液をポンプで通すことによってイオン交換することにより、酸性シリカゾルを形成した。

【0056】

5.0% という SiO_2 含有率を有する 2000 g の得られた酸性ゾルに、3.4 : 1 という $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ のモル比および 5.0% という SiO_2 含有率を有するケイ酸ナトリウム水溶液を、得られる混合物が 7.5 という pH に達するまで攪拌しながら加え、そこで、ケイ酸ナトリウム溶液の添加を 3290 秒間にわたって一時的に停止し、次いで、ケイ酸ナトリウム溶液の添加を、9.6 という pH を有するアルカリ化されたゾルが形成されるまで再開した。

30

【0057】

そのアルカリ化されたゾルを、12% という SiO_2 含有率まで限外濾過によって濃縮した。3.4 : 1 という $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ のモル比および 25.2% という SiO_2 含有率を有するケイ酸ナトリウム溶液を脱イオン水で希釈し、攪拌しながら加えることにより、約 12 : 1 という $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ のモル比を有する完全にアルカリ化されたシリカゾルが形成された。

40

【0058】

Ex. 3 と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、11.5% という SiO_2 含有率、11.0 という pH、12 : 1 というモル比 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 、3700 mg SiO_2 / l という可溶性シリカの濃度、36%という S 値を有し、 $910 \text{ m}^2 / \text{g}$ という比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0059】

実施例 4

本実施例は、本発明に係るシリカゾルの調製を例証する：

【0060】

50

ケイ酸ナトリウム溶液を、得られる混合物が6.8というpHに達するまで、攪拌しながら酸性ゾルに加え、そこで、ケイ酸ナトリウム溶液の添加を340秒間にわたって一時的に停止し、次いで、ケイ酸ナトリウム溶液の添加を再開したことを除いては、実施例3の手順を繰り返した。

【0061】

Ex. 4と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、11.8%というSiO₂含有率、11.0というpH、12:1というモル比SiO₂:Na₂O、3300mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度、35%というS値を有し、910m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0062】

実施例5

本実施例は、本発明に係るシリカゾルの調製を例証する：

【0063】

実施例3の手順に従って、酸性シリカゾルを生成した。5.21%というSiO₂含有率を有する2000gの酸性ゾルに、3.4:1というSiO₂:Na₂Oのモル比および5.0%というSiO₂含有率を有する70gのケイ酸ナトリウム水溶液を攪拌しながら加え、そこで、ケイ酸ナトリウム溶液の添加を310秒間にわたって一時的に停止し、次いで、別の351gのケイ酸ナトリウム溶液の添加を、9.6というpHを有するアルカリ化されたゾルが形成されるまで再開した。そのアルカリ化されたゾルに、2.43%というAl₂O₃含有率および1.84%というNa₂O含有率を有する43.9gのアルミン酸ナトリウム溶液を攪拌しながら加えることにより、アルミニウム処理されたゾルが形成された。

【0064】

そのアルミニウム処理されたゾルを、13.1%というSiO₂含有率まで限外濾過によって濃縮した。得られた798gのゾルに、3.4というSiO₂:Na₂Oのモル比および25.2%というSiO₂含有率を有する56.5gのケイ酸ナトリウム溶液を攪拌しながら加えることにより、アルカリ化されたシリカゾルが形成された。

【0065】

Ex. 5と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、12.5%というSiO₂含有率、10.9というpH、11.8:1というモル比SiO₂:Na₂O、76:1というモル比Si:Al、5900mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度、28%というS値を有し、930m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0066】

実施例6

本実施例は、本発明に係るシリカゾルの調製を例証する：

【0067】

アルカリ化工程におけるケイ酸ナトリウム水溶液のpHおよび添加の一時的な停止に対する時間の長さに対して、ならびにアルカリ化されたシリカゾルへのケイ酸ナトリウム水溶液および水のさらなる添加に対して、軽微な改変を行ったことを除いては、実施例1の手順を繰り返した。

【0068】

Ex. 6と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、12.2%というSiO₂含有率、11.0というpH、12.6:1というモル比SiO₂:Na₂O、4900mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度、38%というS値を有し、920m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0069】

実施例7

本実施例は、比較のために使用された従来技術のシリカゾルの調製を例証する：

【0070】

9.9というpHおよび20:1というモル比SiO₂:Na₂Oを有するアルカリ化

10

20

30

40

50

されたゾルが形成されるまで、5～8のpH範囲内において、ケイ酸ナトリウム水溶液を酸性ゾルに攪拌しながら連続的に、すなわち、いかなる一時的な添加の停止もなしに加えたことを除いては、実施例1の手順を繰り返した。

【0071】

Ref. 1と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、11.0重量%というSiO₂含有率、11.1というpH、11.7というモル比SiO₂:Na₂O、6900mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度、47%というS値を有し、900m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0072】

実施例8

米国特許第5,368,833号の全体の開示に従ってシリカゾルを調製した。Ref. 2と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、7.7重量%というSiO₂含有率、9.6というpH、31というモル比SiO₂:Na₂O、44というモル比Si:Al、1800mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度、29%というS値を有し、750m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0073】

実施例9

国際公開第00/66491号の全体の開示に従ってシリカゾルを調製した。Ref. 3と命名された、得られたシリカゾルは、14.8重量%というSiO₂含有率、10.8というpH、20:1というモル比SiO₂:Na₂O、2100mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度および36%というS値を有し、740m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0074】

実施例10

国際公開第00/66491号の実施例4の手順に従ってシリカゾルを調製した。Ref. 4と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、1700mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度を有した。

【0075】

実施例11

米国特許出願公開第2005/228057号の実施例1の手順に従ってシリカゾルを調製した。Ref. 5と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、26.2:1というモル比Si:Alおよび1700mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度を有した。

【0076】

実施例12

米国特許出願公開第2005/228057号の実施例4の手順に従ってシリカゾルを調製した。Ref. 6と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、30.2:1というモル比Si:Al、2600mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度を有した。

【0077】

実施例13

国際公開第2008/150230号の全体の開示に従ってシリカゾルを調製した。Ref. 7と命名された、得られたシリカ粒子のゾルは、6.4%というSiO₂含有率、8.3というpH、16.9:1というモル比SiO₂:Na₂O、8.5:1というモル比Si:Al、2700mg SiO₂/lという可溶性シリカの濃度、12%というS値を有し、1060m²/gという比表面積を有するシリカ粒子を含んだ。

【0078】

実施例14

歩留性能を、Britt Dynamic Drainage Jarを用いて評価した。使用したセルロース懸濁液は、30重量%漂白樺材硫酸塩、30重量%漂白松材硫酸塩および40重量%重質炭酸カルシウムの混合物に基づくものだった。紙料の体積は500mlであり、粘稠度は0.45%であり、pHは、約8.4だった。0.1g/lの塩

10

20

30

40

50

化カルシウムおよび 1.8 g/l の硫酸ナトリウムを加えることによって、紙料の伝導率を 1.48 mS/cm に調整した。

【0079】

試験では、シリカゾル (SiO₂) を、ポリ塩化アルミニウム (PAC)、0.042 というカチオン置換度を有するカチオン性デンプン (CS)、アクリルアミド (90 モル%) とジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロライド四級塩 (DMAEA-MCQ) (10 モル%) とのコポリマーであり、約 1000 万ダルトンという重量平均分子量を有するカチオン性ポリアクリルアミド (CPAM) とともに使用した。

【0080】

上記セルロース懸濁液を、試験全体にわたってバッフル付きのジャー (baffled jar) の中で 1200 rpm という一定速度で攪拌し、化学物質の添加を以下のとおり行った：

- ・脱水前に 40 秒間、セルロース懸濁液に PAC を加え、
- ・脱水前に 35 秒間、セルロース懸濁液に CS を加え、
- ・脱水前に 20 秒間、セルロース懸濁液に CPAM を加え、
- ・脱水前に 10 秒間、セルロース懸濁液に SiO₂ を加え、
- ・セルロース懸濁液を脱水し、次いで、脱イオン水で 15 倍希釈された濾液の濁度を測定した。

【0081】

シリカゾルの歩留性能を表 1 に示すが、表 1 では、添加レベルは、乾燥完成紙料に基づく乾燥製品として計算されている：

【表 1】

表 1

試験 No.	PAC [kg/t]	CS [kg/t]	CPAM [kg/t]	SiO ₂		濁度 [NTU]
				[タイプ]	[kg/t]	
1	-	-	-	-	-	319
2	1	8	0.3	-	-	139
3	1	8	0.3	Ex. 1	0.6	90
4	1	8	0.3	Ref. 1	0.6	105
5	1	8	0.3	Ref. 2	0.6	113
6	1	8	0.3	Ref. 3	0.6	101

【0082】

表 1 から明らかであるように、本発明に係るシリカゾル Ex. 1 は、比較のために使用されたシリカゾル Ref. 1、Ref. 2 および Ref. 3 よりも有意に良好な歩留性能を示した。

【0083】

実施例 15

濾水性能を、PulpEye AB, Sweden から入手可能な、指定体積の紙料を濾水する時間を測定する Dynamic Drainage Analyser (DDA) を用いて評価した。化学物質の添加を行いつつ、紙料を試験全体にわたってバッフル付きのジャーの中で 1500 rpm という速度で攪拌した。栓を外し、紙料が存在する面とは反対側のワイヤの面を真空にすると、800 ml の紙料体積がワイヤを通過して濾水された。濾水性能を脱水時間 (s) として報告する。

【0084】

本実施例において使用された紙料は、80% 硬材および 20% 軟材からなる 60% 化学パルプ、ならびに 40% 充填剤である沈降炭酸カルシウム (PCC) を含む完成紙料に基づくものだった。塩を加えることにより伝導率を約 1.5 mS/cm まで高め、pH は、約 8.4 であり、パルプの粘稠度は、約 5.4 g/l だった。

【0085】

10

20

30

40

50

試験では、CPAMを使用しなかったことを除いては、実施例14の化学添加剤を使用した。上記セルロース懸濁液をパッフル付きのジャーの中で攪拌し、化学物質の添加を以下のとおり行った：

- ・脱水前に43秒間、セルロース懸濁液にPACを加え、
- ・脱水前に35秒間、セルロース懸濁液にCSを加え、
- ・脱水前に10秒間、セルロース懸濁液にSiO₂を加え、
- ・脱水時間を自動的に記録しながら、セルロース懸濁液を脱水した。

【0086】

表2は、シリカゾルの濾水性能を示しており、表2では、添加レベルは、乾燥完成紙料に基づく乾燥製品として計算されている：

【表2】

表 2

試験 No.	PAC [kg/t]	CS [kg/t]	SiO ₂		脱水 [秒]
			[タイプ]	[kg/t]	
1	0.13	7	-	-	21.8
2	0.13	7	Ex. 3	0.15	16.4
3	0.13	7	Ex. 3	0.3	12.5
4	0.13	7	Ex. 3	0.6	8.7
5	0.13	7	Ex. 3	1.0	6.8
6	0.13	7	Ex. 4	0.15	16.4
7	0.13	7	Ex. 4	0.3	12.4
8	0.13	7	Ex. 4	0.6	8.6
9	0.13	7	Ex. 4	1.0	6.7
10	0.13	7	Ref. 4	0.15	18.6
11	0.13	7	Ref. 4	0.3	15.7
12	0.13	7	Ref. 4	0.6	11.6
13	0.13	7	Ref. 4	1.0	8.7
14	0.13	7	Ref. 5	0.15	17.9
15	0.13	7	Ref. 5	0.3	13.7
16	0.13	7	Ref. 5	0.6	9.6
17	0.13	7	Ref. 5	1.0	7.5
18	0.13	7	Ref. 6	0.15	17.5
19	0.13	7	Ref. 6	0.3	13.4
20	0.13	7	Ref. 6	0.6	9.1
21	0.13	7	Ref. 6	1.0	7.2

【0087】

表2から明らかであるように、本発明に係るシリカゾルEx. 3およびEx. 4は、比較のために使用されたシリカゾルRef. 4、Ref. 5およびRef. 6よりも有意に良好な濾水性能を示した。

【0088】

実施例16

種々のシリカゾルを使用して、実施例15の手順に従って濾水性能を評価した。本実施例において使用された紙料は、約80%硬材および約20%軟材からなる約60%化学パルプ、ならびに約40%充填剤沈降炭酸カルシウム(PCC)を含む完成紙料に基づくものだった。塩を加えることにより伝導率を約1.5mS/cmまで高め、pHは、約8.3であり、パルプの粘稠度は、約5.4g/lだった。

【0089】

表3は、シリカゾルの濾水性能を示しており、表3では、添加レベルは、乾燥完成紙料に基づく乾燥製品として計算されている：

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

試験 No.	PAC [kg/t]	CS [kg/t]	SiO ₂		脱水 [秒]
			[タイプ]	[kg/t]	
1	0.13	7	-	-	24.3
2	0.13	7	Ex. 5	0.3	14.7
3	0.13	7	Ex. 5	0.6	10.0
4	0.13	7	Ex. 5	0.9	8.0
5	0.13	7	Ex. 6	0.3	15.7
6	0.13	7	Ex. 6	0.6	10.7
7	0.13	7	Ex. 6	0.9	8.6
8	0.13	7	Ref. 5	0.3	18.4
9	0.13	7	Ref. 5	0.6	14.1
10	0.13	7	Ref. 5	0.9	11.1
11	0.13	7	Ref. 6	0.3	17.2
12	0.13	7	Ref. 6	0.6	12.0
13	0.13	7	Ref. 6	0.9	9.5
14	0.13	7	Ref. 7	0.3	16.6
15	0.13	7	Ref. 7	0.6	12.0
16	0.13	7	Ref. 7	0.9	10.0

10

20

【0090】

表3から明らかであるように、本発明に係るアルミニウム修飾シリカ粒子を含むシリカゾルEx. 5は、比較のために使用されたアルミニウム修飾シリカ粒子を含むシリカゾルRef. 5、Ref. 6およびRef. 7よりも良好な濾水性能を示した。また、本発明に係るシリカゾルEx. 6は、比較のために使用されたシリカゾルよりも良好な濾水性能を示した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/067695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B33/141 C01B33/145 D21H17/37 D21H17/68 D21H21/10 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B D21H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/228057 A1 (NYANDER JOHAN [SE] ET AL) 13 October 2005 (2005-10-13) examples 1,4,6	1-20
A	----- WO 2008/150230 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; PERSSON MICHAEL [SE]; HANSSON FREDDIE [SE]; PAL AN) 11 December 2008 (2008-12-11) cited in the application examples 9,11	1-20
A	----- WO 2010/108211 A1 (AUSTRALIAN NUCLEAR SCIENCE TEC [AU]; BARBE CHRISTOPHE JEAN ALEXANDRE []) 30 September 2010 (2010-09-30) page 2, lines 2-3 page 16, lines 15-18 ----- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 14 October 2014		Date of mailing of the international search report 29/10/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Werner, Håkan

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/067695

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/66492 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; EKA CHEMICALS AB [SE]; PERSSON MICHAEL [SE]; TOKAR) 9 November 2000 (2000-11-09) claim 1; examples 1,2 -----	12-14

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/067695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005228057 A1	13-10-2005	US 2005228057 A1	13-10-2005
		US 2010065238 A1	18-03-2010
		US 2011065812 A1	17-03-2011
WO 2008150230 A1	11-12-2008	AR 066831 A1	16-09-2009
		AU 2008260714 A1	11-12-2008
		CA 2691343 A1	11-12-2008
		CA 2822281 A1	11-12-2008
		CN 101687653 A	31-03-2010
		CN 103011180 A	03-04-2013
		EP 2150494 A1	10-02-2010
		EP 2272797 A2	12-01-2011
		JP 5564420 B2	30-07-2014
		JP 2010528969 A	26-08-2010
		JP 2013166691 A	29-08-2013
		KR 20100041744 A	22-04-2010
		KR 20120099135 A	06-09-2012
		NZ 581594 A	22-12-2011
		NZ 594684 A	31-08-2012
		RU 2009149296 A	20-07-2011
		TW 200909352 A	01-03-2009
		US 2010170419 A1	08-07-2010
		WO 2008150230 A1	11-12-2008
WO 2010108211 A1	30-09-2010	AU 2009342893 A1	06-10-2011
		EP 2411139 A1	01-02-2012
		NZ 595185 A	30-11-2012
		US 2012021964 A1	26-01-2012
		WO 2010108211 A1	30-09-2010
WO 0066492 A1	09-11-2000	AT 334939 T	15-08-2006
		AT 370098 T	15-09-2007
		AU 758165 B2	20-03-2003
		AU 766747 B2	23-10-2003
		AU 4789600 A	17-11-2000
		AU 4789700 A	17-11-2000
		BR 0010238 A	19-03-2002
		BR 0010239 A	19-03-2002
		CA 2371492 A1	09-11-2000
		CA 2371494 A1	09-11-2000
		CA 2502419 A1	09-11-2000
		CN 1349479 A	15-05-2002
		CN 1349480 A	15-05-2002
		CZ 20013895 A3	15-05-2002
		CZ 20013915 A3	15-05-2002
		DE 60029778 T2	18-10-2007
		DE 60035980 T2	15-05-2008
		EP 1181244 A1	27-02-2002
		EP 1181245 A1	27-02-2002
		EP 1619171 A2	25-01-2006
		ES 2264666 T3	16-01-2007
		ES 2291203 T3	01-03-2008
		JP 3785322 B2	14-06-2006
		JP 3986758 B2	03-10-2007
		JP 2002543034 A	17-12-2002
		JP 2002543303 A	17-12-2002
		NZ 514752 A	30-01-2004
		NZ 514753 A	26-03-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/067695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		PL 351165 A1	24-03-2003
		PL 351201 A1	24-03-2003
		PT 1181244 E	11-10-2007
		PT 1181245 E	29-09-2006
		RU 2213053 C2	27-09-2003
		SI 1181245 T1	31-10-2006
		US 2002147240 A1	10-10-2002
		US 2005113462 A1	26-05-2005
		US 2011196047 A1	11-08-2011
		WO 0066491 A1	09-11-2000
		WO 0066492 A1	09-11-2000
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

D 2 1 H 21/10

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG

(74)代理人 100128484

弁理士 井口 司

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 サンネ, エリック

スウェーデン国 エス 4 3 1 6 6 モルンダル, エドゥアルド ボイエス ガタ 2 4

(72)発明者 ハンソン, フレディー

スウェーデン国 エス 4 4 2 3 3 クンゲルブ, アケルガタン 7 ビー

Fターム(参考) 4D015 BA03 BA12 BA19 BB09 CA05 DA04 DA35 DB02 DB15 DB33
 DC06 DC07 DC08
 4G072 AA28 BB13 CC01 CC13 EE01 GG01 GG03 HH21 JJ15 KK01
 LL06 MM01 MM02 MM06 MM14 PP01 PP11 RR05 RR06 RR12
 SS01 SS04 SS12 TT05 UU25
 4L055 AA02 AA03 AC05 AG07 AG08 AG12 AG16 AG17 AG18 AG48
 AG73 AH09 EA17 EA25 EA31 EA32 EA34 EA40