



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112041267 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 201980029315.X

(22) 申请日 2019.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112041267 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(30) 优先权数据  
18159789.9 2018.03.02 EP  
18163196.1 2018.03.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/054928 2019.02.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/166526 EN 2019.09.06

(73) 专利权人 诺力昂化学品国际有限公司  
地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 A·托恩科纳

(74) 专利代理机构 北京洛科寰宇知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11962  
专利代理师 孙梵

(51) Int.Cl.  
C01B 33/143 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101001811 A, 2007.07.18  
CN 1115817 A, 1996.01.31  
US 3252917 A, 1966.05.24  
CN 1934032 A, 2007.03.21  
CN 1563574 A, 2005.01.12

(续)

审查员 苗文博

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

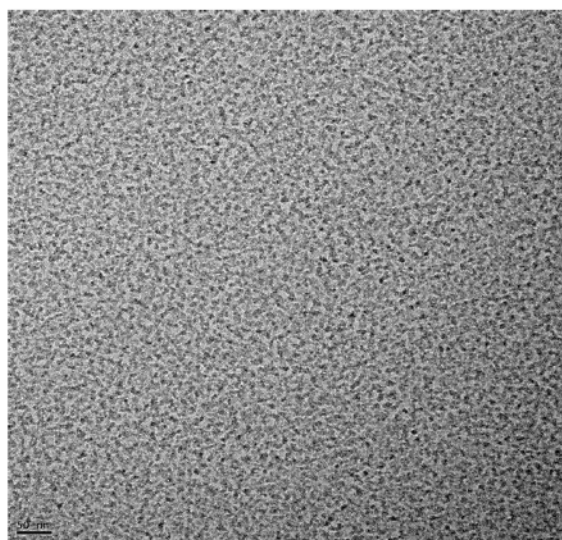
## (54) 发明名称

电荷反转型硅溶胶

## (57) 摘要

本发明涉及一种生产电荷反转型水性硅溶胶的方法,其包括如下步骤:(a)提供酸性阳离子交换固体在水性液体中的浆料;(b)提供具有碱性pH并包含一种或多种一价阳离子的起始水性硅溶胶;(c)使(a)的浆料与(b)的水性硅溶胶接触;(d)从(c)的混合物中分离酸性阳离子交换固体以留下具有酸性pH并与起始水性硅溶胶相比具有降低的一价阳离子含量的去阳离子水性硅溶胶;和(e)使去阳离子水性硅溶胶与包含一种或多种可在形式上呈现+3或+4氧化态的改性元素的一种或多种化合物接触,以产生电荷反转型水性硅溶胶,其二氧化硅粒子在它们的表面上包含一种或多种改性元素;其中起始水性硅溶胶具有在10至50%的范围内的S值,且起始水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积为至少 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。本发明还涉及可获自这种方法的电荷反转型水性硅溶胶,特别是其中一种或多种改性

元素在胶体二氧化硅粒子表面上的量在18.4至 $33\mu\text{mol}$ /起始水性硅溶胶的每平方米胶体二氧化硅粒子的范围内。电荷反转型水性硅溶胶可用作纸、板材和纸板制造中的助滤和/或助留剂,也可用作例如水处理或饮料澄清中的絮凝剂。



CN 112041267 B

[接上页]

(56) 对比文件

CN 1613759 A, 2005.05.11  
CN 103896290 A, 2014.07.02

CN 105452167 A, 2016.03.30  
US 2003024671 A1, 2003.02.06  
WO 2005097678 A1, 2005.10.20  
US 5368833 A, 1994.11.29

1. 一种生产电荷反转型水性硅溶胶的方法,其包括如下步骤:
  - (a) 提供酸性阳离子交换固体在水性液体中的浆料;
  - (b) 提供具有碱性pH并包含一种或多种一价阳离子的起始水性硅溶胶;
  - (c) 使 (a) 的浆料和 (b) 的水性硅溶胶接触;
  - (d) 从获自 (c) 的混合物中除去酸性阳离子交换固体以留下具有酸性pH并与起始水性硅溶胶相比具有降低的一价阳离子含量的去阳离子水性硅溶胶;和
  - (e) 使去阳离子水性硅溶胶与包含一种或多种可在形式上呈现+3或+4氧化态的改性元素的一种或多种化合物接触,以产生电荷反转型水性硅溶胶,其二氧化硅粒子在它们的表面上包含一种或多种改性元素;其中起始水性硅溶胶具有在10至50%的范围内的S值,且起始水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积为至少 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。
2. 根据权利要求1的方法,其中基于起始水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积计,电荷反转型水性硅溶胶中的一种或多种改性元素的量在 $18.4$ 至 $33\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 的范围内。
3. 根据权利要求2的方法,其中基于起始水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积计,电荷反转型水性硅溶胶中的一种或多种改性元素的摩尔比在 $21$ 至 $29\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 的范围内。
4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中适用一个或多个下列条件:
  - (i) 起始水性硅溶胶的pH在8至12的范围内;
  - (ii) 起始水性硅溶胶中的二氧化硅浓度在1至40重量%的范围内;
  - (iii) 起始水性硅溶胶中的二氧化硅粒子的表面积在 $550$ 至 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的范围内;
  - (iv) 起始水性硅溶胶的S值在10至40%的范围内;
  - (v) 起始水性硅溶胶具有在 $20^\circ\text{C}$ 下测得的40cP或更小的粘度;
  - (vi) 一种或多种一价阳离子选自碱金属阳离子和季铵阳离子;
  - (vii) 起始水性硅溶胶的二氧化硅含量在1至40重量%的范围内;
  - (viii) 一种或多种改性元素选自硼、铝、铬、镓、铟、钛、锆、锆、锡和铈;
  - (ix) 将起始水性硅溶胶添加到酸性阳离子交换固体的浆料中。
5. 权利要求1-3中任一项的方法,其中酸性阳离子交换固体是强酸阳离子交换树脂。
6. 权利要求1-3中任一项的方法,其中适用一个或多个下列条件:
  - (i) 去阳离子水性硅溶胶的pH在1.5至5的范围内;
  - (ii) 去阳离子水性硅溶胶的电导率为至少 $600\mu\text{S cm}^{-1}$ ;
  - (iii) 去阳离子水性硅溶胶的二氧化硅含量在1至30重量%的范围内;
  - (iv) 起始水性硅溶胶包含碱金属阳离子,以碱金属氧化物表示的其含量在0.1至5.0重量%的范围内;
  - (v) 铝是唯一改性元素,或是改性元素的至少一种。
7. 权利要求1-3中任一项的方法,其中适用一个或多个下列条件:
  - (i) 将去阳离子水性硅溶胶添加到含有包含一种或多种改性元素的一种或多种化合物的溶液中;
  - (ii) 电荷反转型水性硅溶胶的pH在3至5的范围内;
  - (iii) 在 $20^\circ\text{C}$ 下测得的电荷反转型水性硅溶胶的粘度为40cP或更小;
  - (iv) 电荷反转型水性硅溶胶的粘度经12个月增加不大于10%;

(v) 改性元素(在元素基础上)与电荷反转型硅溶胶中的二氧化硅的摩尔比在0.5:1至5:1的范围内;

(vi) 改性元素(在氧化物基础上)与电荷反转型硅溶胶中的二氧化硅的重量比在0.1:1至10:1的范围内。

8. 通过根据权利要求1-7中任一项的方法可获得的电荷反转型水性硅溶胶。

9. 一种电荷反转型水性硅溶胶,其包含表面被一种或多种可在形式上呈现+3或+4氧化态的改性元素改性的硅溶胶粒子,其中与起始胶体二氧化硅粒子的表面积相比,电荷反转型水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子上的改性元素的量在 $18.4$ 至 $33\mu\text{mol m}^{-2}$ 的范围内,电荷反转型硅溶胶可通过用一种或多种改性元素改性起始水性硅溶胶获得,其中起始水性硅溶胶具有10至50%的S值,且起始水性胶体二氧化硅粒子的表面积为至少 $500\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 。

10. 根据权利要求9的电荷反转型水性硅溶胶,其中粘度经12个月增加不大于10%。

11. 根据权利要求9的电荷反转型水性硅溶胶,其中电荷反转型水性硅溶胶的pH在3至5的范围内和/或在 $20^\circ\text{C}$ 下测得的电荷反转型水性硅溶胶的粘度为40cP或更小。

12. 根据权利要求10的电荷反转型水性硅溶胶,其中电荷反转型水性硅溶胶的pH在3至5的范围内和/或在 $20^\circ\text{C}$ 下测得的电荷反转型水性硅溶胶的粘度为40cP或更小。

13. 根据权利要求9-12中任一项的电荷反转型水性硅溶胶,其中改性元素(在元素基础上)与电荷反转型硅溶胶中的二氧化硅的摩尔比在0.5:1至5:1的范围内和/或改性元素(在氧化物基础上)与电荷反转型硅溶胶中的二氧化硅的重量比在0.1:1至10:1的范围内。

14. 根据权利要求9-13中任一项的电荷反转型水性硅溶胶作为纸、板材和/或纸板制造中的助滤和/或助留剂或作为水处理或饮料澄清中的絮凝剂的用途。

## 电荷反转型硅溶胶

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电荷反转型 (charge-reversed) 硅溶胶以及生产这样的溶胶的方法。本发明还涉及这样的硅溶胶在造纸用的助滤助留剂中或作为例如用于如水处理或饮料澄清之类应用的絮凝剂的用途。

### 背景技术

[0002] 硅溶胶含有悬浮在液相中的小的离散二氧化硅粒子,该液相通常为水性的。该溶胶的pH通常为碱性,且二氧化硅粒子倾向于具有负电荷,其通过溶胶中的阳离子,通常碱金属阳离子平衡。负电荷提供粒子间的排斥力,这有助于避免粒子附聚和胶凝。

[0003] 有可能将二氧化硅粒子改性以使它们的表面负电荷减少或甚至反转为正电荷。这样的“电荷反转”溶胶在较低pH下稳定,这在较高的碱性pH值不理想的应用中是有用的。

[0004] 制造电荷反转型硅溶胶的一种方式是用阳离子三价或四价金属物类涂布或改性二氧化硅粒子的表面。一个实例描述在US3007878中,其公开了通过将3至4价金属的碱性盐溶液添加到硅溶胶中而生产被多价金属-氧化合物涂布的胶体二氧化硅粒子的方法。结果获得具有被金属氧化物、金属氢氧化物和/或水合金属氧化物改性的表面的硅溶胶粒子。US3139406也公开了一种生产涂布二氧化硅胶体粒子的方法,其中用三价酸性金属盐处理胶体二氧化硅,其中随后使用强碱阴离子交换树脂除去与该盐缔合的阴离子(例如氯离子)。

[0005] 在另一些方法中,硅溶胶在用三价或四价金属处理前首先酸化或“去阳离子化”。US3252917例如公开了一种方法,其中硅溶胶在与碱性卤化铝混合前首先使用强酸阳离子交换树脂酸化,随后与阴离子交换树脂接触以产生具有在4.5至6.5范围内的pH的基本无盐的氧化铝涂布硅溶胶。

[0006] 用氧化铝或其它金属氧化物涂布胶体二氧化硅粒子的其它方法描述在US3864142、US3620978、US3956171、US3719607和US3745126中。

[0007] 硅溶胶和改性硅溶胶广泛用作造纸中的助滤助留剂,通常与一种或多种有机聚合物组合。可用于造纸的硅溶胶和铝酸盐改性硅溶胶的实例公开在US5368833、US5603805、W098/56715、W000/66492、W02017/162920、US6372806、US5176891和EP0572888中。

[0008] 在造纸法中,将含有纤维素纤维和任选填料和添加剂的水性悬浮液(被称为纸料(stock))供入流浆箱,其将纸料喷射到成形网上。从纸料中沥掉水以在网上形成湿纸幅,并在造纸机的干燥段中将纸幅进一步脱水和干燥。照惯例将助滤助留剂引入纸料以促进排水,并增加细粒吸附到纤维素纤维上,以使它们随纤维留在网上。

[0009] 影响二氧化硅基溶胶在这些应用中的性质和性能的参数之一是比表面积。稳定的高性能二氧化硅基溶胶通常含有比表面积为至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的粒子。另一参数是S值,其指示聚集体或微凝胶形成程度(Iler&Dalton; J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957)。较低S值表明较高的聚集程度。尽管高表面积和一定程度的聚集体或微凝胶形成可能从性能角度看是有利的,但极高表面积和大量粒子聚集或微凝胶形成导致二氧化硅基溶胶的稳定性显著降

低,因此需要极度稀释该溶胶以避免形成凝胶。通常用铝酸盐改性的高表面积二氧化硅尤其如此,以例如稳定高表面积。

[0010] 但是,甚至在改性后,由于表面上存在的铝酸盐的量相对较低,铝酸盐改性的硅溶胶粒子通常也带负电荷。带负电荷的粒子在低pH条件下往往不稳定,而在絮凝重要的应用中,例如在水处理中或在造纸用的助滤助留剂中常使用低pH条件。当该溶胶不稳定时,粒子可聚集,以造成胶凝。如果这发生得太快,例如经过小于3个月的时期,该水处理助剂或助滤助留剂在商业上不可行。

[0011] 需要基于高表面积胶体二氧化硅的改进的硅溶胶,其在相对较低pH条件下,即在1至7的pH值下储存稳定并可经几个月,通常至少3个月的时期避免胶凝。也需要制造如此改进的硅溶胶的方法。

[0012] 在下文的论述中,术语“胶体二氧化硅”和“硅溶胶”具有相同含义。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及一种生产电荷反转型水性硅溶胶的方法,其包括如下步骤:

[0015] (a) 提供酸性阳离子交换固体在水性液体中的浆料;

[0016] (b) 提供具有碱性pH并包含一种或多种一价阳离子的起始水性硅溶胶;

[0017] (c) 使(a)的浆料和(b)的水性硅溶胶接触;

[0018] (d) 从获自(c)的混合物中除去酸性阳离子交换固体以留下具有酸性pH并与起始水性硅溶胶相比具有降低的一价阳离子含量的去阳离子水性硅溶胶;和

[0019] (e) 使去阳离子水性硅溶胶与一种或多种包含可在形式上呈现+3或+4氧化态的改性元素的化合物接触,以产生电荷反转型水性硅溶胶,其二氧化硅粒子在它们的表面上包含这样的改性元素;

[0020] 其中起始水性硅溶胶具有在10至50%的范围内的S值,且起始水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积为至少 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0021] 本发明还涉及由这样的方法可获得的电荷反转型水性硅溶胶。

[0022] 本发明另外涉及通过用一种或多种可在形式上呈现+3或+4氧化态的改性元素改性起始水性硅溶胶的胶体二氧化硅粒子的表面而制备的电荷反转型水性硅溶胶,其中起始水性硅溶胶具有10至50%的S值,起始水性胶体二氧化硅粒子的表面积为至少 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,并且其中与起始胶体二氧化硅粒子的表面积相比,电荷反转型水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子上的改性元素的量在 $18.4$ 至 $33\mu\text{mol m}^{-2}$ 的范围内。

[0023] 本发明进一步涉及本发明的电荷反转型水性硅溶胶作为造纸中的助滤和/或助留体系的组分或作为例如水净化或饮料澄清中的絮凝剂的用途。

[0024] 附图简述

[0025] 现在参考下列附图描述本发明,其中:

[0026] 图1是用于制造根据本发明的电荷反转型水性硅溶胶的碱性水性硅溶胶的透射电子显微图像;和

[0027] 图2是在由图1中所示的碱性水性硅溶胶制备(参见实施例8)后6个月,根据本发明的电荷反转型水性硅溶胶的透射电子显微图像。

[0028] 在这两个图中,比例尺都是50nm。

[0029] 实施方案的描述

[0030] 本发明的水性硅溶胶,在本文中被称为“电荷反转型”硅溶胶,可用作如水净化和饮料澄清(例如啤酒或红酒澄清)之类的应用中的絮凝剂,和用作造纸中的助滤和/或助留剂。它们表现出长时间的良好稳定性,尤其是高表面积稳定性和高抗凝胶形成稳定性,同时具有足够的粒子聚集程度以提供有效絮凝性质。

[0031] 该电荷反转型水性硅溶胶在用于造纸时具有极好的助滤和助留性质,特别是改进的助滤性。

[0032] 在本发明的方法中,首先提供常规硅溶胶作为起始硅溶胶。这种起始水性硅溶胶是碱性的,通常具有在8.0至12.0,例如9.0至11.0的范围内的pH。这样的溶胶的其它组分包括存在一种或多种一价阳离子,通常选自碱金属阳离子和有机阳离子,如季铵阳离子,例如通式 $\text{NR}_4^+$ 的那些,其中各R独立地选自H和 $\text{C}_{1-6}$ 烷基,其中 $\text{C}_{1-6}$ 烷基任选被一个或多个选自-OH和 $-\text{NH}_2$ 的基团取代。在实施方案中,一价阳离子选自碱金属阳离子,例如锂、钠和钾的一种或多种,也选自铵离子( $\text{NH}_4^+$ )。钠通常是唯一或主要的碱金属。碱金属通常衍生自可用于使用常规方法制造胶体二氧化硅的起始可溶硅酸盐溶液(例如水玻璃)。

[0033] 可用于制造起始水性硅溶胶的合适的水性碱金属硅酸盐或水玻璃的实例包括常规材料,例如硅酸锂、硅酸钠和硅酸钾,优选硅酸钠。

[0034] 起始硅溶胶中的碱金属含量通常在0.1至5.0重量%的范围内,以碱金属氧化物表示。在实施方案中,其为0.2至3.0重量%。

[0035] 起始水性硅溶胶中的二氧化硅浓度通常在1至40重量%,例如2至35重量%或3至30重量%的范围内。

[0036] 起始硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子通常具有至少 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,例如大于 $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,如至少 $610\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 或大于 $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的表面积。在实施方案中,表面积也不大于 $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,例如不大于 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。表面积的范围的实例包括500至 $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,例如大于600至 $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,如610至 $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。范围的进一步实例包括500至 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、550至 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、大于600至 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 和610至 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。可根据Sears的方法由NaOH滴定计算硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积(Sears;Anal.Chem.,1956,28(12),1981-1983)。

[0037] 起始硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子合适地具有2至150nm,优选大约3至大约50nm的平均粒径。在优选实施方案中,平均粒径在6至35nm的范围内。

[0038] 可使用“The Chemistry of Silica”,Iler,K.Ralph,第465页,John Wiley&Sons(1979)中描述的方法由滴定表面积计算粒径。基于二氧化硅粒子具有 $2.2\text{g cm}^{-3}$ 的密度且所有粒子为相同尺寸、具有光滑表面积并且为球形的假设,可由等式1计算粒径:

$$[0039] \quad \text{粒径(nm)} = \frac{2720}{\text{表面积}(\text{m}^2\text{g}^{-1})} \quad \text{等式 1}$$

[0040] 起始水性硅溶胶通常具有10至50%,在实施方案中10至40%,例如15至35%、20至35%或30至35%的S值。如Iler&Dalton所述(Iler&Dalton;J.Phys.Chem.60(1956),955-957)测量和计算S值。S值指示聚集体或微凝胶形成程度,并且较低S值表明较高的聚集程度。

[0041] 起始水性硅溶胶的密度至少部分取决于二氧化硅含量,并通常在 $1.01$ 至 $1.20\text{g cm}^{-3}$ 的范围内。

[0042] 起始水性硅溶胶的粘度通常小于40cP,例如小于30cP,特别小于20cP。在实施方案

中,其小于10cP。在20.0°C下测量这些粘度。可使用常规旋转粘度计测量硅溶胶,包括本文中描述的那些的粘度。可用的方法是ASTM D4016-14。

[0043] 起始溶胶通常是水性溶胶,尽管其可包含其它组分,例如水混溶性有机溶剂,如一种或多种低碳醇(例如一种或多种C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基醇)。如果存在其它组分,它们通常构成溶胶的小于10重量%,例如小于5重量%。

[0044] 在水性体系中,可在通常选自K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和有机阳离子,如上述通式NR<sub>4</sub><sup>+</sup>的季铵阳离子的一种或多种稳定剂阳离子存在下分散胶体二氧化硅粒子。

[0045] 可用作起始水性硅溶胶的溶胶的实例包括由Akzo Nobel以Levasil™或Bindzil™为名出售的硅溶胶。

[0046] 在本发明的方法中,将起始硅溶胶与酸性阳离子交换固体的浆料混合。这用于从起始硅溶胶中除去碱金属离子并将它们替换为质子。其效果是降低溶胶的pH,以提供所谓的去阳离子水性胶体二氧化硅。

[0047] 酸性阳离子交换固体可选自有机酸性阳离子交换树脂或酸性无机氧化物。该固体优选多孔。无机氧化物的实例包括铝硅酸盐或硅铝磷酸盐,包括具有有序结构的多孔酸性无机氧化物,例如International Zeolite Association's database of zeolite structures中详述的类沸石(zeotype)结构。有机酸性阳离子交换树脂的实例包括磺酸树脂或膦酸树脂。示例性树脂包括合适地用酸性基团,如磺酸或膦酸基团改性的基于交联聚苯乙烯的那些,例如二乙烯基苯交联的聚苯乙烯。

[0048] 用于该方法的阳离子交换固体是阳离子型的并且其离子交换容量的至少一部分为氢形式,即酸性阳离子交换固体。方便地使用强酸阳离子交换树脂。当使用树脂时,合适地,它们的离子交换容量的至少40%为氢形式,例如至少50%,通常至少70%或至少80%。合适的离子交换树脂的一个实例是Ambersep™252-H,其是基于磺化交联聚苯乙烯的大孔阳离子交换树脂。

[0049] 酸性阳离子交换固体首先在水性液体中制浆。该水性液体是水或包含水作为主要组分,与其它混溶组分,例如水混溶性有机溶剂,如低碳醇(例如一种或多种C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基醇)混合。当存在其它这样的组分时,水通常以大于50摩尔%,如大于75摩尔%或大于90摩尔%存在于该液体中。

[0050] 该浆料中的酸性阳离子交换固体与水性液体的重量比可广泛变化,并至少部分取决于起始水性硅溶胶中的二氧化硅浓度。但是,便于使用的重量比在0.2:1至5:1的范围内。起始水性硅溶胶与该浆料(即离子交换固体+水性液体的重量)的重量比也可变,尽管其通常在1:1至5:1的范围内。

[0051] 将起始水性硅溶胶与酸性阳离子交换固体的浆料混合。这优选在不断搅拌或摇动下进行。进行该混合以使混合物的pH变成酸性,通常实现小于4.0,例如小于3.0的pH。通常,pH不降低到1.0以下,更优选保持在2.0或更大,例如在2.0至4.0、或2.2至3.0的范围内,以避免溶胶的胶凝。如果一开始没有达到足够低的pH,可直接作为固体或作为浆料加入更多的酸性阳离子交换固体。

[0052] 在本发明中,将起始硅溶胶与已形成的酸性阳离子交换固体在水性液体中的浆料混合,优选通过将硅溶胶添加到浆料中。这避免或至少减轻在生产去阳离子水性硅溶胶时胶体二氧化硅粒子的任何附聚或聚集,并避免粘度提高。这特别有利于本发明中使用的起



始水性胶体二氧化硅中的二氧化硅粒子的高表面积。这种方法优于酸性阳离子交换固体在与水性硅溶胶接触前没有制浆的技术,例如使用柱技术,或溶胶与未制浆的酸性阳离子交换固体接触的技术。这些技术容易由于胶体二氧化硅粒子的显著附聚和聚集而造成高粘度和不稳定的去阳离子二氧化硅。

[0053] 在本发明中,可实现具有 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 或更大的高表面积的抗胶凝和低粘度去阳离子硅溶胶。这开启了生产低粘度和高稳定性的阳离子改性硅溶胶的可能性,其保持低粘度(即具有二氧化硅粒子的低聚集/附聚),即使二氧化硅粒子的表面积高。

[0054] 该混合可在环境温度下进行,尽管有可能提高温度以促进离子交换过程和促进碱金属离子从二氧化硅粒子中浸出。如果进行加热,优选将温度保持在小于 $50^\circ\text{C}$ ,以避免溶胶的胶凝。通常,如果进行加热,将温度保持在 $40^\circ\text{C}$ 或更低。

[0055] 通常通过过滤或倾析从由此形成的混合物中除去阳离子交换固体,以留下具有酸性pH并含有比起始水性硅溶胶低的碱金属浓度的水性硅溶胶。这被称为“去阳离子”水性硅溶胶。

[0056] 去阳离子水性硅溶胶的pH通常在1.5至5的范围内,例如在2至4或2至3.5的范围内。

[0057] 去阳离子水性硅溶胶的密度通常在 $1.01$ 至 $1.2\text{g cm}^{-3}$ 的范围内。

[0058] 去阳离子水性硅溶胶的电导率通常为至少 $600\mu\text{S cm}^{-1}$ 。通常,电导率不大于 $5000\mu\text{S cm}^{-1}$ 。可使用电导率计直接测量硅溶胶,包括本文中描述的那些的电导率。

[0059] 去阳离子水性硅溶胶的二氧化硅含量通常在1至30重量%的范围内,例如在2至20重量%,例如2至10重量%的范围内。

[0060] 去阳离子水性硅溶胶的表面积、粘度和S值通常在与上文对起始水性硅溶胶描述的那些相同的范围内。

[0061] 去阳离子水性硅溶胶的液相通常是水,尽管其可含有其它水混溶性液体,如水混溶性有机溶剂,如一种或多种低碳醇(例如一种或多种 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_4$ 烷基醇)。当存在这样的其它组分时,它们通常以与水相比小于50摩尔%,例如小于25摩尔%,通常小于10摩尔%存在。

[0062] 然后处理去阳离子水性硅溶胶以改性该二氧化硅粒子的表面。用包含可在形式上呈现+3或+4氧化态的元素的部分进行改性。这样的改性元素的实例包括硼、铝、铬、镓、铟、钛、锆、锆、锡和铈。硼、铝、钛和锆特别适用于改性二氧化硅表面。本发明特别适用于铝改性的水性硅溶胶。

[0063] 通过使去阳离子水性二氧化硅与包含一种或多种改性元素的一种或多种化合物接触实现表面改性。在一个优选实施方案中,通过将去阳离子水性硅溶胶添加到包含一种或多种改性元素的一种或多种化合物的溶液中实现改性。通常,所述一种或多种改性元素的来源为一种或多种水溶性盐的形式。该盐优选不作为阴离子的一部分包含改性元素(例如该盐优选不包括含改性元素的阴离子,如硼酸根或铝酸根阴离子)。因此,在优选实施方案中,该盐选自以改性元素作为阳离子的一部分的那些,例如以选自卤化物、硝酸盐、硫酸盐、羧酸盐、卤羧酸盐、卤酸盐和高卤酸盐的一种或多种盐的形式。卤化物的实例包括氯化物、溴化物。羧酸盐的实例包括乙酸盐。卤羧酸盐的实例包括氯乙酸盐,如三氯乙酸盐。卤酸盐的实例包括氯酸盐、溴酸盐和碘酸盐。高卤酸盐的实例包括高氯酸盐、高溴酸盐和高碘酸盐。可使用卤水合物(chlorohydrate)形式的卤化物,例如氯水合物(chlorohydrate)。

[0064] 所述一种或多种包含改性元素的化合物可直接作为固体,或优选作为溶液,通常水溶液使用,其中水是唯一溶剂,或是溶剂的主要组分,其也可包含一种或多种其它水混溶性组分,例如水混溶性有机溶剂,如低碳醇(例如一种或多种 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基醇)。如果存在溶剂的其它这些附加组分,水含量通常为溶剂总量的大于50摩尔%,如大于75摩尔%或大于90摩尔%。在实施方案中,改性元素可作为在液体介质中的胶体或悬浮液存在,其中液相如上所述是水性或主要水性的。

[0065] 在实施方案中,通常在搅拌或摇动以确保充分混合下将去阳离子溶胶引入包含改性元素的溶液、胶体或悬浮液(优选溶液)中。可在环境温度下进行混合,尽管其可被加热。如果被加热,优选将温度保持在小于 $50^{\circ}\text{C}$ ,通常小于 $40^{\circ}\text{C}$ 。

[0066] 所得溶胶是电荷反转型水性硅溶胶,其中先前带负电荷的硅溶胶粒子被包含改性元素的物类改性。

[0067] 该电荷反转型水性硅溶胶的pH通常在3.0至5.0的范围内,例如在3.5至4.0的范围内。

[0068] 该电荷反转型二氧化硅粒子的S值在10至50%的范围内,例如在20至40%,如25至35%的范围内。

[0069] 该水性电荷反转型硅溶胶的粘度通常小于40或更小,例如30cP或更小,如20cP或更小。在实施方案中,其可为10cP或更小。这些基于在 $20.0^{\circ}\text{C}$ 下的测量。

[0070] 该电荷反转型水性硅溶胶的稳定性使得其在室温下储存6个月后粘度增加不大于10%。

[0071] 在优选实施方案中,用改性元素改性的程度使得电荷反转型水性硅溶胶包含 $18.4\mu\text{mol}$ 的所述一种或多种改性元素/溶胶中的每平方米胶体二氧化硅粒子。通常,该量也小于 $33\mu\text{mol m}^{-2}$ 。例如,该量可在 $18.4$ 至 $33\mu\text{mol m}^{-2}$ 的范围内,如在 $20$ 至 $31\mu\text{mol m}^{-2}$ 的范围内,例如在 $21$ 至 $29\mu\text{mol m}^{-2}$ 的范围内。基于元素计算一种或多种改性元素的量(即所述一种或多种改性元素的单个原子的摩尔量)。

[0072] 电荷反转型水性硅溶胶中的胶体二氧化硅粒子的表面积参考改性前的胶体二氧化硅粒子(即用所述一种或多种改性元素表面改性前)的表面积,并等同于起始水性硅溶胶的胶体二氧化硅粒子的表面积。

[0073] 在改性步骤中电荷反转型硅溶胶中的改性元素与二氧化硅的摩尔比可在0.5:1至5:1的范围内,例如在1:1至4:1的范围内。如上所述,基于元素计算所述一种或多种改性元素的量,并且二氧化硅的量基于 $\text{SiO}_2$ 计。

[0074] 通常,在电荷反转型溶胶中,改性元素(以其氧化物表示)与二氧化硅的重量比在0.1:1至10:1,更通常0.4:1至8:1的范围内。在铝作为改性元素的情况下,铝(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示)与二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的重量比通常在0.2:1至3:1,例如0.4:1至2:1的范围内。

[0075] 该电荷反转型水性硅溶胶的液相通常是水,尽管其可含有其它水混溶性液体,如水混溶性有机溶剂,如一种或多种低碳醇(例如一种或多种 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基醇)。当存在这样的其它组分时,它们通常以与水相比小于20摩尔%,例如小于10摩尔%存在。

[0076] 如果在制备中使用改性元素的盐,所得电荷反转型水性硅溶胶也含有这些阴离子。优选地,电荷反转型水性硅溶胶中的这些阴离子的浓度为0.7M或更低,优选0.6M或更低,和在实施方案中0.52M或更低。

[0077] 如果需要,可使用阴离子交换固体,通常阴离子交换树脂降低阴离子的浓度。实例包括基于苯乙烯/二乙烯基苯的树脂,如Dowex<sup>TM</sup>Marathon<sup>TM</sup>A、Lewatit<sup>TM</sup>S 6268和Amberjet<sup>TM</sup>4200。

[0078] 任选地,在用改性元素改性去阳离子水性硅溶胶的步骤中可包括一种或多种稳定剂。通常,这些是弱酸阴离子的盐,如C<sub>2-6</sub>羧酸盐(例如乙酸盐、丙酸盐或丁酸盐)、C<sub>3-6</sub>二-羧酸(如丙二酸盐、己二酸盐、戊二酸盐或丁二酸盐)或三羧酸盐,如柠檬酸盐,并且阳离子通常是碱土金属。乙酸盐或柠檬酸盐是优选的,镁是优选的阳离子。如果使用,它们通常与所用改性元素的量相比以次要量使用。通常,稳定剂与含改性元素的化合物的重量比(以干基计)在1:2至1:20,例如1:3至1:10的范围内。

[0079] 该电荷反转型水性硅溶胶可经过进一步处理,例如除去与改性元素缔合的盐阴离子(当将其引入去阳离子硅溶胶时)。如果阴离子浓度太高,这可引发聚集和因此胶凝。

[0080] 铝可以是改性元素。可添加到去阳离子水性硅溶胶中的合适的铝化合物的实例包括含硫酸根的盐,如硫酸铝、聚合硫酸铝、聚合硅酸硫酸铝和明矾,含卤素的铝盐,如卤化铝、水合卤化铝、聚合卤化铝和聚合卤代硫酸铝,其中卤素或卤代部分优选是氯,和含其它阴离子,例如来自磷酸和有机酸如柠檬酸和草酸的阴离子的聚合铝化合物。可使用一种或多种含铝化合物的组合。碱性铝盐是优选的,特别是氯化铝、水合氯化铝或聚合氯化铝。

[0081] 通过以上方式制造水性电荷反转型二氧化硅基溶胶,有可能制造高表面积二氧化硅的稳定的电荷反转型水性硅溶胶,其粘度与起始胶体二氧化硅相比增加很少。但是,当该电荷反转型硅溶胶用作絮凝剂时,例如在水处理或饮料澄清中,或在改进纸和其它纸浆相关的片状产品,如板材和纸板的助滤和/助留性质中,与起始水性硅溶胶相比轻微的粘度增加(表明提高的粒子聚集)是有利的,只要粘度随时间经过保持稳定。

[0082] 根据本发明的水性电荷反转型二氧化硅基溶胶适合用作絮凝剂,例如在纸浆和纸的生产中,尤其用作助滤助留剂。其也适用于水净化领域,用于净化不同类型的废水,尤其用于净化来自纸浆和造纸工业的白水。其可与可选自阳离子聚合物、阴离子聚合物、两性聚合物和非离子聚合物及其混合物的一种或多种有机聚合物结合使用。在优选实施方案中,所述一种或多种有机聚合物选自阴离子聚合物、两性聚合物和非离子聚合物及其混合物。如果使用阳离子聚合物,它们通常在聚合物的混合物中使用,其中该聚合物混合物的总净电荷为中性或阴离子的。所用聚合物可以是天然聚合物或合成聚合物。这样的聚合物作为絮凝剂和作为助滤助留剂的用途是本领域中公知的。该聚合物可衍生自天然或合成来源,并且它们可以是线性、支化或交联的。通常合适的主要聚合物的实例包括阴离子型和两性丙烯酸酰胺基聚合物,包括基本线性、支化和交联的阴离子型丙烯酸酰胺基聚合物;以及三聚氰胺-甲醛和脲-甲醛树脂。该聚合物的分子量合适地高于1,000,000,优选高于2,000,000。上限不重要;其可为大约50,000,000,通常30,000,000,合适地大约25,000,000。天然存在的聚合物包括两性、阴离子型和非离子型碳水化合物(如淀粉)和瓜尔胶。衍生自天然来源的聚合物的分子量可高于合成聚合物。

[0083] 本二氧化硅基溶胶也可与阳离子混凝剂(coagulant)结合使用,共同使用或不共同使用上述有机聚合物。合适的阳离子混凝剂的实例包括水溶性有机聚合混凝剂和无机混凝剂。阳离子混凝剂可单独或一起使用,即聚合混凝剂可与无机混凝剂结合使用。

[0084] 合适的水溶性有机聚合阳离子混凝剂的实例包括聚酰胺胺、聚乙烯亚胺、双氰胺

缩聚物和由50至100摩尔%阳离子单体和0至50摩尔%其它单体形成的水溶性烯属不饱和单体或单体共混物的聚合物。阳离子单体的量通常为至少80摩尔%，合适地100%。合适的烯属不饱和阳离子单体的实例包括二烷基氨基烷基(甲基)-丙烯酸酯和-丙烯酰胺，优选为季铵化形式，和二烯丙基二烷基氯化铵，例如二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)，优选DADMAC的均聚物和共聚物。有机聚合阳离子混凝剂通常具有在1,000至700,000，合适地10,000至500,000的范围内的分子量。合适的无机混凝剂的实例包括铝化合物，例如含硫酸根的盐，如硫酸铝、聚合硫酸铝、聚合硅酸硫酸铝和明矾，含卤素的铝盐，如卤化铝、水合卤化铝、聚合卤化铝和聚合卤代硫酸铝，其中卤素或卤代部分优选是氯，和含其它阴离子，例如来自磷酸和有机酸如柠檬酸和草酸的阴离子的聚合铝化合物。可使用一种或多种含铝化合物的组合。

[0085] 合适的阴离子聚合物、两性聚合物和非离子聚合物和阳离子混凝剂的进一步实例可见于W02017/162920、W000/66492、W02005/097678和W098/56715。

[0086] 助滤助留剂的组分可以常规方式和以任何顺序添加到纸料中。

[0087] 将根据本发明的助滤助留剂的组分以可在宽界限内变化的量添加到待脱水的纸料中，其量尤其取决于组分的类型和数量、配浆的类型、填料含量、填料的类型、加入点等。通常，这些组分以使得助滤和助留性比没有添加该组分时获得的好的量加入。电荷反转型硅溶胶通常以按 $\text{SiO}_2$ 计算和基于干配浆，即干纤维素纤维和任选填料计至少0.001重量%，通常至少0.005重量%的量加入且上限通常为1.0%，合适地0.5重量%。有机聚合物通常以基于干配浆计至少0.001%，通常至少0.005重量%的量加入且上限通常为3%，合适地1.5重量%。当使用阳离子聚合混凝剂时，其可以基于干配浆计至少0.05重量%的量加入。合适地，该量在0.07至0.5%的范围内，优选在0.1至0.35%的范围内。当使用铝化合物作为无机混凝剂时，添加的总量通常为按 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计算和基于干配浆计至少0.05%。该量合适地在0.1至3.0%的范围内，优选在0.5至2.0%的范围内。

[0088] 在造纸中常规的附加添加剂可与根据本发明的添加剂结合使用，例如干强剂、湿强剂、荧光增白剂、染料、施胶剂，如松香基施胶剂和纤维素反应性施胶剂，例如烷基和烯基烯酮二聚体和烯酮多聚体、烷基和烯基琥珀酸酐等。纤维素悬浮液或纸料也可含有常规类型的矿物填料，例如高岭土、瓷土、二氧化钛、石膏、滑石和天然和合成碳酸钙，如白垩、大理岩磨粉和沉淀碳酸钙。

[0089] 本发明的电荷反转型水性硅溶胶可用于生产纸。术语“纸”不仅包括纸及其生产，还包括其它纤维素片状或网状产品，如板材和纸板。该方法可用于由含纤维素纤维的不同类型的悬浮液生产纸并且该悬浮液应该合适地含有基于干物质计至少25重量%，优选至少50重量%的此类纤维。该悬浮液可基于来自化学浆，如硫酸盐浆、亚硫酸盐浆和有机溶剂浆，机械浆，如热机械浆、化学热机械浆、盘磨浆和磨木浆，来自硬木和软木的纤维，并且也可基于再生纤维，任选来自脱墨浆，及其混合物。悬浮液、纸料的pH可在大约3至大约10的范围内。pH合适地高于3.5，优选在4至9的范围内。

[0090] 在下列实施例中进一步例示本发明。除非另行指明，份数和%分别是指重量份和重量%。

## 实施例

[0091] 现在通过下列实施例例示本发明。

[0092] 实施例1至8

[0093] 选择具有 $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的表面积、 $1.1\text{g cm}^{-3}$ 的密度、15重量%的二氧化硅含量、10.5的pH、8cP的粘度、33%的S值和0.8重量%的钠含量(以 $\text{Na}_2\text{O}$ 表示)的起始水性硅溶胶。

[0094] 去阳离子步骤首先涉及将阳离子交换树脂Ambersep<sup>TM</sup>252-H(以 $\text{H}^+$ 形式)添加到5升烧瓶中,随后加入去离子水以形成浆料。

[0095] 然后在不断搅拌下加入起始水性硅溶胶。监测pH。如果pH没有降到2.5以下,追加一些Ambersep<sup>TM</sup>252-H树脂。

[0096] 在达到 $\text{pH}<2.5$ 后,将温度提高到 $30^\circ\text{C}$ 并在适度搅拌下使溶胶在此温度下保持3小时。然后通过经 $10\mu\text{m}$ 过滤布过滤除去树脂。

[0097] 所用材料的量列在表1中。

[0098] 对于电荷反转步骤,即用改性元素改性二氧化硅粒子表面,将四水合乙酸镁(Columbus Chemical Industries,USA)溶解在500毫升去离子水中,并与水合氯化铝溶液(23.2% $\text{Al}_2\text{O}_3$  Locron<sup>TM</sup>L,来自Clariant)混合。将另外量的去离子水(740克)添加到该混合物中。

[0099] 将温度提高到 $35^\circ\text{C}$ ,并加入去阳离子硅溶胶直至加入2520克的总量。所用材料的量列在表2中。

[0100] 所得溶胶经 $10\mu\text{m}$ 过滤布过滤。

[0101] 实施例9

[0102] 选择具有与实施例1至8的溶胶相同性质的起始水性硅溶胶,只是其表面积为 $690\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0103] 其根据上文对实施例1至8概述的相同程序去阳离子和随后电荷反转。所用材料的量列在表1和2中。

[0104] 对比例10

[0105] 选择具有与实施例1至8的起始溶胶相同性质的起始水性硅溶胶。

[0106] 通过将2.5升起始胶体二氧化硅添加到5升烧瓶中并在搅拌下直接加入固体树脂Ambersep<sup>TM</sup>252-H,将其去阳离子。监测pH,如果pH没有降到2.5以下,追加一些Ambersep<sup>TM</sup>252-H树脂。

[0107] 在达到 $\text{pH}<2.5$ 后,将温度提高到 $30^\circ\text{C}$ 并在适度搅拌下使溶胶在此温度下保持3小时。然后通过经 $10\mu\text{m}$ 过滤布过滤除去树脂。

[0108] 对于电荷反转步骤,即用改性元素改性二氧化硅粒子表面,将16.3克四水合乙酸镁(Columbus Chemical Industries,USA)溶解在500毫升去离子水中,并与1360克水合氯化铝溶液(23.2% $\text{Al}_2\text{O}_3$  Locron<sup>TM</sup>L,来自Clariant)混合。将另外741克去离子水添加到该混合物中。

[0109] 将温度提高到 $35^\circ\text{C}$ ,并以 $6.5\text{ml min}^{-1}$ 的速率经5-6小时加入去阳离子溶胶直至加入2520克的总量。所用材料的量列在表2中。

[0110] 所得溶胶经 $10\mu\text{m}$ 过滤布过滤。

[0111] 表1-用于制备去阳离子水性胶体二氧化硅的材料量

实施例	硅溶胶[g]	水[g]	树脂 <sup>1</sup> [ml]	树脂 <sup>1</sup> [g]
<b>1</b>	<b>2757</b>	<b>500</b>	<b>450</b>	<b>400</b>
<b>2</b>	<b>2757</b>	<b>500</b>	<b>450</b>	<b>400</b>
<b>3</b>	<b>2004</b>	<b>800</b>	<b>450</b>	<b>400</b>
<b>4</b>	<b>2338</b>	<b>500</b>	<b>450</b>	<b>400</b>
[0112] <b>5</b>	<b>2338</b>	<b>500</b>	<b>450</b>	<b>400</b>
<b>6</b>	<b>2338</b>	<b>500</b>	<b>830</b>	<b>627</b>
<b>7</b>	<b>2004</b>	<b>800</b>	<b>700</b>	<b>529</b>
<b>8</b>	<b>2004</b>	<b>800</b>	<b>700</b>	<b>529</b>
<b>9</b>	<b>2004</b>	<b>800</b>	<b>700</b>	<b>529</b>
<b>10 (comp.)<sup>2</sup></b>	<b>2272</b>	<b>0</b>	<b>450</b>	<b>400</b>

[0113] <sup>1</sup>树脂的堆密度是0.755g/ml

[0114] <sup>2</sup>实施例10是对比例(见下文)

[0115] 表2-用于制备电荷反转型水性胶体二氧化硅的材料量

实施例	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl (aq) [g]	H <sub>2</sub> O [g]	Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> [g]	硅溶胶添加速率 [mL/min]
<b>1</b>	<b>723</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>35</b>
<b>2</b>	<b>723</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>904</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>50</b>
[0116] <b>4</b>	<b>904</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>62</b>
<b>5</b>	<b>904</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>920</b>	<b>1240</b>	<b>20</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>904</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>50</b>
<b>8</b>	<b>904</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>60</b>
<b>9</b>	<b>904</b>	<b>1240</b>	<b>25</b>	<b>55</b>
<b>10 (comp.)</b>	<b>1360</b>	<b>1241</b>	<b>16.3</b>	<b>6.5</b>

[0117] 去阳离子化的结果:

[0118] 去阳离子硅溶胶的性质显示在表3中。

[0119] 表3-去阳离子水性硅溶胶的性质

实施例	密度[g/mL]	粘度[cP]	pH	电导率[ $\mu$ S/cm]
1	1.0733	2.9	2.85	670
2	1.0735	2.9	2.90	680
3	1.0603	2.5	2.65	780
4	1.0705	2.8	2.8	820
[0120] 5	1.0705	2.8	2.75	620
6	1.0704	2.8	2.55	800
7	1.0603	2.5	2.7	950
8	1.0603	2.5	2.6	1050
9	1.0603	2.5	2.7	720
<b>10 (comp.)</b>		<b>难过滤</b>	<b>2.7</b>	

[0121] 在实施例1至9中,去阳离子硅溶胶样品在过滤步骤的过程中容易与树脂分离。这体现在样品的极低粘度中,表明极低的附聚和胶凝。但是,对比例10的情况并非如此,其中过滤困难,并且所得溶胶的粘度极高。

[0122] 因此,通过将胶体二氧化硅添加到酸性阳离子交换固体的浆料中,可制备对后续表面改性处理具有足够稳定性的酸性pH的中间体高表面积去阳离子胶体二氧化硅。

[0123] 电荷反转的结果:

[0124] 表4提供电荷反转型水性硅溶胶的细节,即在用铝作为改性元素改性后。

[0125] 这些结果表明可在比之前可实现的低的粘度下制备具有高表面积的电荷反转型水性硅溶胶。此外,也可使用本发明的改进的方法实现中间体去阳离子水性硅溶胶的改进的稳定性和粘度。此外,通过改性元素进行表面改性的程度的控制也具有显著影响。

[0126] 表4-电荷反转型水性硅溶胶的性质

实施例	粘度[cP]	Al 含量 <sup>1</sup> [ $\mu\text{mol Al/m}^2(\text{SiO}_2)$ ]	Al 含量 <sup>1</sup> [ $\mu\text{mol Al}_2\text{O}_3/\text{m}^2(\text{SiO}_2)$ ]	计算 <sup>1</sup> Cl <sup>-</sup> [M]
1	胶凝	13.26	6.63	0.37
2	胶凝	13.26	6.63	0.37
3	8.2	22.80	11.40	0.49
[0127] 4	60-70	19.56	9.78	0.49
5	70	19.56	9.78	0.49
6	60	19.90	9.95	0.50
7	9	22.80	11.40	0.49
8	9	22.80	11.40	0.49
9	胶凝	18.24	9.12	0.49
10 (comp.)	39	34	17	0.75

[0128] <sup>1</sup>基于所用水合氯化铝的量的计算值

[0129] 与对比例10相比的另一改进是留在电荷反转型硅溶胶中的残余阴离子(氯离子)减少。减少的残余阴离子有助于保持溶胶的抗粘度增加的稳定性,粘度增加可通过胶体二氧化硅粒子的附聚和随后胶凝造成。

[0130] 基于上文,当硅溶胶粒子表面的改性程度使得改性元素(在这种情况下是铝)以高于 $18.24\mu\text{mol m}^{-2}$ 二氧化硅和低于 $34\mu\text{mol m}^{-2}$ 二氧化硅的浓度存在时,实现最佳粘度。如果下限高于 $19.9\mu\text{mol m}^{-2}$ ,实现更好的结果。

[0131] 表5显示在过滤后没有胶凝的一些电荷反转型硅溶胶样品的寿命。

[0132] 表5-电荷反转型水性硅溶胶的稳定性

实施例	初始粘度 [cP]	1 个月后的粘度 [cP]	12 个月后的粘度 [cP]	SiO <sub>2</sub> 含量 <sup>3</sup> [Wt %] <sup>1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 <sup>3</sup> [Wt %] <sup>1</sup>
[0133] 3	8.2	7.2	6.3	5.7	4.7
7	9	7.8	6.9	5.6	4.3
8	9	7.0	7.1	5.6	4.4
10 (Comp.)	39	>200 <sup>2</sup>	-	6.5	6.5

[0134] <sup>1</sup>通过XRF测量。

[0135] <sup>2</sup> 3个月后的粘度

[0136] <sup>3</sup>基于XRF测量

[0137] 根据本发明的方法制成的低粘度、未胶凝的电荷反转型硅溶胶样品都具有高的长期稳定性,在1年后没有表现出明显的粘度增加。通过对比方法制成的样品表现出快得多的老化和胶凝。

[0138] 图1和2分别显示起始硅溶胶和在其初始合成后6个月的实施例8的电荷反转型硅溶胶的透射电子显微照片。这两个样品都没有表现出硅溶胶粒子聚集的明显迹象,与它们



的低和稳定的粘度值相符。

[0139] 本发明已证实可制造具有长期稳定寿命的高表面积、低S值电荷反转型水性硅溶胶。考虑到它们的商业上可行的寿命,它们适用于需要絮凝的用途,例如在水处理或饮料澄清中,或作为造纸中的助留和助脱水体系的组分。

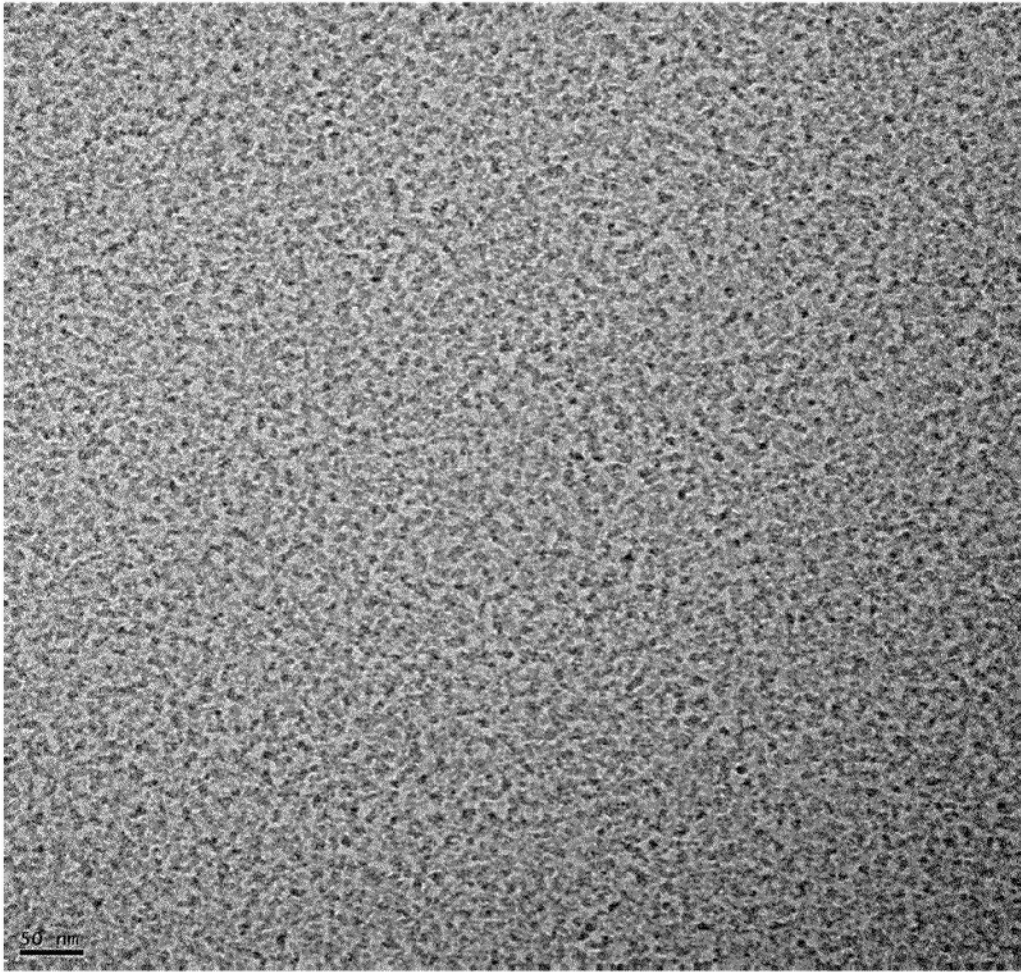


图1

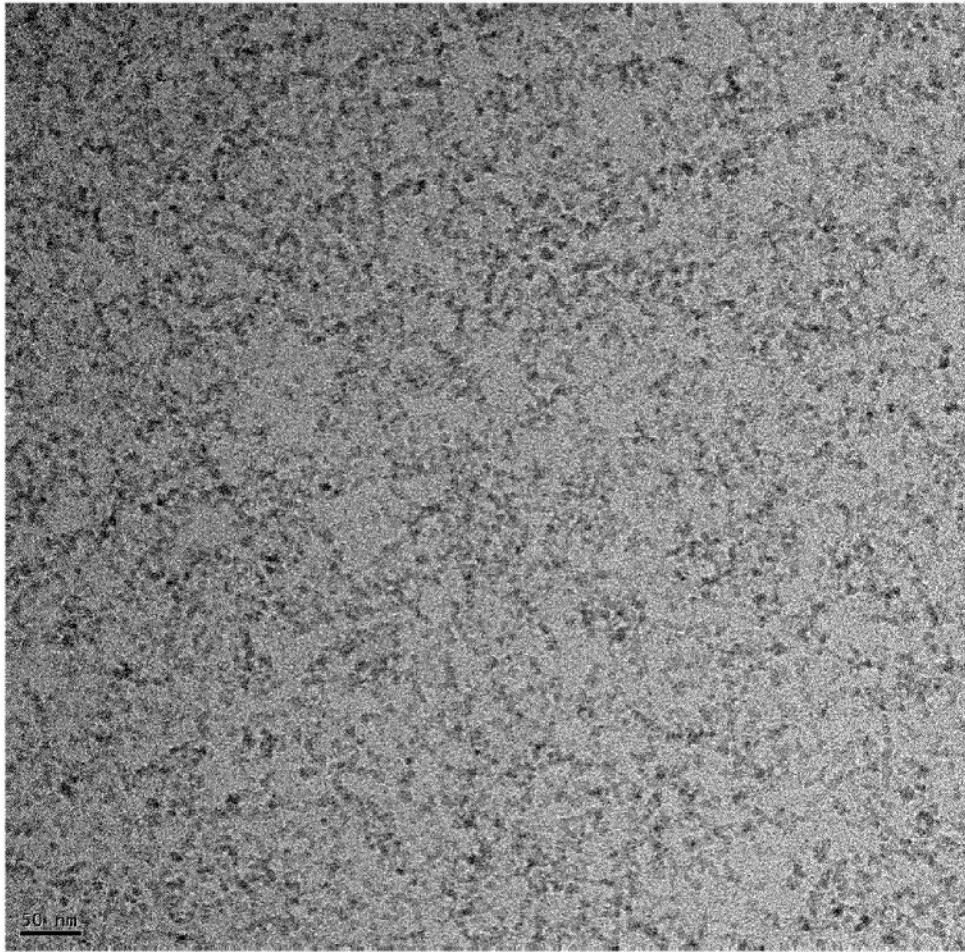


图2