

200413251

發明專利說明書 (各別申請)

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93100565 ※ 原申請案號：88111002
※ 申請日期：88-6-29 ※ IPC 分類：C11B 33/141

壹、發明名稱

(中文) 具有高表面積和改良活性之穩定矽石溶膠
(英文) STABLE SILICA SOLS OF HIGH SURFACE AREA AND IMPROVED ACTMITY

貳、發明人 (共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 凱塞 普魯斯 A.

(英文) KEISER, Bruce A.

住居所地址：(中文) 美國伊利諾州納波維爾·布雷肯利吉巷 2708 號

(英文) 2708 Breckenridge Lane, Naperville, Illinois 60565, U. S. A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U. S. A.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商·尼可化學公司

(英文) NALCO CHEMICAL COMPANY

住居所或營業所地址：(中文) 美國伊利諾州納波維爾·一尼可中心

(英文) One Nalco Center, Naperville, Illinois 60563-1198,

U. S. A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U. S. A.

代表人：(中文) 蘭柏 詹姆士 F. (英文) LAMBE, James F.

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2 ID :

姓名：(中文) 藍 毛倫 B.

(英文) NUNN, Maureen B.

住居所地址：(中文) 美國伊利諾州納波維爾·紐波特道 2648 號

(英文) 2648 Newport Drive, Naperville, Illinois 60565, U. S. A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U. S. A.

發明人 3 ID :

姓名：(中文) 黃成山

(英文) HUANG, Cheng-Sung

住居所地址：(中文) 美國伊利諾州納波維爾·摩根圓環 1876 號

(英文) 1876 Morgan Circle, Naperville, Illinois 60565, U. S. A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U. S. A.

發明人 4 (請以阿拉伯數字填寫序號)

姓名：(中文) 麥克唐納 丹尼斯 L.

(英文) MACDONALD, Dennis L.

住居所地址：(中文) 美國伊利諾州威頓·漢普頓道 1914 號

(英文) 1914 Hampton Drive, Wheaton, Illinois 60187, U. S. A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U. S. A.

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國 1998,03,06 09/036,104

2. _____

3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關具有高表面積及促進之穩定性之膠體
矽石溶膠。其亦係有關製備此膠體矽石溶膠之方法及於
5 製紙方法中使用此膠體矽石溶膠。本發明之膠體矽石溶
膠獨特地於此高表面積展現此穩定性，而無需以，例
如，鋁，改良表面。再者，本發明之膠體矽石溶膠於相
當高固體含量展現此促進之穩定性。再者，本發明之膠
體矽石溶膠於製紙中於鹼性飾料及酸性飾料中皆有利
10 地展現優異活性。本發明之矽石溶膠可用於製紙工業，
例如，滯田及脫水助劑。

【先前技術】

發明背景

美國專利第5,643,414及5,368,833號案描述膠體矽
15 石微顆粒，其包含高表面積(即，大於 $700\text{m}^2/\text{g}$)及20與40
之間之S-值，其可用於製紙中。此等專利教示需以鋁對
膠體矽石顆粒作表面處理，以便穩定表面區域及產品。
美國專利第5,603,805號案亦描述一種膠體矽石，其具有
少於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積及20至40之S-值，可用於製紙。
20 此專利清楚教示少於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積係必需的，以便
獲得無需鋁表面處理之穩定之膠體矽石產物，其係用於
製紙應用。

【發明內容】

玖、發明說明

發明概述

相對地，本發明提供一種膠體矽石組成物，其係用於製紙應用且具有大於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積及20-50之S-值。相對於上述參考專利案之教示，本發明有利地提供一種無需添加表面鋁而保持穩定之膠體矽石。

本發明提供一種穩定之膠體矽石，其具有大於 $700\text{m}^2/\text{g}$ (較佳係大於 $750\text{m}^2/\text{g}$ ，最佳係大於 $800\text{m}^2/\text{g}$)之表面積及20-50(較佳係20-40)之S-值。本發明之膠體矽石無需以諸如鋁之表面處理劑處理以達穩定性。如此所用者，穩定之膠體矽石被定義成當濃產物於室溫老化至少30天(較佳係至少60天)之表面積保持大於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 且S-值保持在20-50者。本發明之膠體矽石水性溶膠可於大於7重量% SiO_2 固體(甚至高至15重量%之固體或更高)之濃度儲存，且於室溫保持穩定至少30天(典型上係至少60天)。再者，本發明之膠體矽石溶膠證實於製紙方法中比習知之膠體矽石溶膠具有有利之改良性能。例如，本發明之僅由矽石製得之膠體矽石溶膠於製紙中不僅於鹼性飾料且於酸性飾料顯示促進之活性。

本發明亦提供製備具有大於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積及20-50之S-值之本發明膠體矽石之方法。一種方法包含：
(a)形成一種含有水、鹼金屬矽酸鹽(具有 SiO_2 對鹼金屬氧化物之莫耳比例範圍15:1至1:1且pH值至少10，典型係至少11)及酸(及/或其相對應之鹽)之組成物，鹼

玖、發明說明

金屬矽酸鹽及酸之起始存在比例以重量計係至少 63 : 1，而使起始組成物之溫度保持低於 100°F，較佳係低於 85°F，典型係 60-85°F；(b)於起始組成物緩慢且持續地添加水性矽酸組成物，其典型上具有之 SiO₂ 含量範圍係 5.0 至 7.2 重量%，較佳係 6.0 至 6.8 重量%，而保持組成物之溫度低於 100°F，典型係約 60-85°F，至矽酸組成物之 5 一半至四分之三已被添加至起始組成物為止；(c)其後，緩慢增加組成物之溫度，例如，於約 10-35 分鐘，由 115 至 125°F，且保持此溫度至矽酸組成物添加完成為止；10 (d)選擇性地，保持組成物之溫度低於 125°F，典型係 115 至 125°F，約 1 小時；及 (e)其後，中斷加熱且選擇性地自所形成之組成物移除水，至以所形成組成物之 SiO₂ 為基準之固體含量係 7 重量%或更高(典型上係 11 重量%或更高)為止。

15 本發明之另外一種製備水性矽石溶膠之方法係使用陽離子交換樹脂來起始鹼金屬矽酸鹽之反應(參見下述之範例 3)。反應藉由添加速率(例如，0 至 30 分鐘，典型上係少於 15 分鐘)及用以製備膠體矽石之聚合反應期間之鹼金屬矽酸鹽對離子交換樹脂來控制。陽離子交
20 換樹脂中之氫對鹼金屬矽酸鹽中之鹼金屬離子之莫耳比例範圍係 40-100%，較佳係 50-100%。於本發明之此另一實施例之膠體矽石形成期間之溫度範圍係 50-100°F，較佳係 70-90°F。膠體矽石產物之熱處理(即，後處

玖、發明說明

理)於本發明方法中之此實施例中係屬選擇性的。

【實施方式】

發明之詳細描述

本發明提供製備膠體矽石產物，其具有Sears方法之
 5 表面積(參見Anal. Chem., 28, 1981 (1956))大於700
 m^2/g (較佳係大於750 m^2/g ，最佳係大於800 m^2/g)及S-值(參見Iler及Dalton, J. Phys. Chem., 60, 955 (1956))係少
 於50(較佳係20-50，最佳係20-40)及固體濃度之重量百
 分率係7與20%之間之矽石(即 SiO_2)。

10 一種方法包含製備起始組成物(“尾料”)，其後於特
 定時間添加活性矽石源，一般係矽酸或多矽酸形式。於
 添加活性矽石期間，反應溫度控制於特定之反應溫度形
 態。一旦預定量之活性矽石被添加，混合物可被濃縮。
 濃縮方法係使用各種不同方法進行之。此等方法可包含
 15 (但不限於此)蒸發及/或膜分離技術，諸如，超過濾或微
 過濾。水被移除至最終產物含有7-20重量%之 SiO_2 為止
 。

上述方法中，起始之尾料係包含預定比例之水、數
 種可購得之矽酸鹽或鹼性水玻璃之任意者及酸及/或其
 20 相對應之鹽。雖然添加順序不重要，但為了製備方便，
 發現於添加矽酸鹽前酸應被添加以稀釋水。

鹼性水玻璃或矽酸鹽可為任意數目之傳統材料。其
 一般係鉀或鈉鹽。 SiO_2 對 Na_2O 或 K_2O 之比例範圍15：1

玖、發明說明

至1:1，且較佳之範圍係2.5:1至3.9:1。此等水玻璃溶液典型上具有之pH值係超過10，典型上係約11。

用於上述方法之酸可為任意數目之有機或無機酸。此等酸之例子包含(但不限於此)無機酸(諸如，氫氟酸、磷酸或硫酸)或諸如二氧化碳等材料。有機酸包含(但不限於此)乙酸，甲酸及丙酸。適當之鹽之例子包含：硫酸鈉、乙酸鈉、硫酸鉀、乙酸鉀、磷酸三鈉及磷酸一氫鈉。

一旦尾料以上述方法製備，組成物之溫度被降至85°F或更低，典型上係80°F或更低，且一般範圍係60-85°F。此時，矽酸或多矽酸被緩慢添加組成物，例如，於約4小時之總期間。適用於本發明之矽酸可經由業界之已知方法製備，諸如，如上述之鹼性水玻璃之稀溶液之陽離子交換。典型上，稀溶液含有以SiO₂為基準係3-9重量%之固體，典型上係5.0-7.2重量%，且較佳係6.0-6.8重量%。典型上之商業製備係描述於美國專利第3,582,502及2,244,335號案，其等揭示在此被併入以供參考。雖然鹼金屬矽酸鹽對酸之重量比例可改變，但典型之比例係至少63:1。矽酸或多矽酸被緩慢且持續地添加至組成物並攪拌之，至約1/3或3/4之矽酸或多矽酸被添加至組成物為止，而保持組成物之溫度低於85°F，典型上係60-85°F。其後，組成物之溫度被緩慢上升至115-125°F，且保持此溫度範圍至剩餘之矽酸或多矽酸

玖、發明說明

被添加至組成物完成為止。其後，選擇性地，組成物之溫度可保持低於125°F，典型上係115-125°F，約1小時。若有的話，其後可藉由已知方法移除水至組成物之固體含量為7重量%或更高，典型上係11重量%或更高為止。

5 .

下述係製備本發明水性矽石溶膠之另外方法。其使用陽離子交換樹脂(較佳係弱酸陽離子交換樹脂)來起始鹼金屬矽酸鹽之反應(參見下述範例3)以製備膠體矽酸鹽。反應係藉由控制添加速率及製備膠體矽石之聚合反應期間之鹼金屬矽酸鹽對離子交換樹脂之比例來控制。膠體矽酸鹽混合物之熱處理於本發明方法之此實施例中係屬選擇性的。

製備本發明之穩定膠體矽石溶膠之另一方法包含：
(a)於反應容器注入陽離子交換樹脂，其具有至少40%
15 ，較佳係至少50%，之其離子交換容量係氫形式，其中反應容器具有用使方法期間形成之膠體矽石與離子交換樹脂分離之裝置，例如，接近反應容器底部之篩網；
(b)於反應容器(基本上係突然)注入具有SiO₂對鹼金屬氧化物之莫耳比例範圍為15:1至1:1且pH值至少10.0(
20 較佳係至少11)之水性鹼金屬矽酸鹽；(c)攪拌反應容器之內容物至容器內容物之pH值範圍為8.5至11.0，較佳係9.2至10.0；(d)使用額外含量之鹼金屬矽酸鹽調整反應容器之內容物之pH值為高於10.0，較佳係10.4至10.7

玖、發明說明

；及(e)使所形成之本發明膠體矽石與離子交換樹脂分離，而同時自反應容器移除膠體矽石。步驟(d)之pH值調整可於反應容器內進行或於形成之膠體矽石已自反應容器移除後進行。PH值之調整典型上係完成於步驟(e) 5 已完成後10分鐘至3小時內。

本發明之膠體矽石組成物已顯示相較於習知已知組成物之作為排水及滯留助劑更有效20至40%。再者，本發明組成物已顯示於其間習知組成物非為活性之表面積之不可預期之活性，主要係於製紙方法之酸性飾料 10 。雖然本發明組成物之較佳使用係作為製紙中之排水及滯留助劑，本發明之組成物可被用於其它目的，例如，啤酒、酒及果汁及糖之分類；水分類，包含生水及廢水之分類；作為催化劑支撐；塗覆組成物之一組份；作為塑料之塗覆組份；作為抗磨蝕之塗覆組份；作為投資鑄 15 製；作為陶瓷火爐木材之組份；及耐燃材料。

因此，本發明進一步包含改良製紙之方法，包含添加以漿料中之纖維之乾燥重量為基準之約0.00005至約1.25重量%之紙料飾料或本發明之膠體矽石飾料。於另外實施例中，非離子、陽離子或陰離子之聚合絮凝劑可 20 於添加膠體矽石之前或之後以飾料中之纖維之乾燥重量為基準約0.001至約0.5重量%之量添加至飾料。陽離子澱粉可被替代性添加至飾料，以替代合成之聚合絮凝劑或除此絮凝劑外額外添加，其量係以飾料中之纖維乾

玖、發明說明

燥重量計為約0.005至約5重量%。更佳者，澱粉之添加量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.05至約1.5重量%。於另一實施例中，凝固劑可被添加至飾料，以替代絮凝劑及/或澱粉，或除此絮凝劑及/或澱粉外另外添加之，其量係以製紙飾料中之纖維乾燥重量計為約0.005至約1.25重量%。較佳者，凝固劑之添加量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.025至約0.5重量%。

本發明亦係有關一種於製紙機器上增加製紙飾料之滯留及排水之方法，包含於製紙飾料添加以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.00005至約1.25重量%之本發明之膠體矽石。膠體矽石可與非離子、陽離子或陰離子之聚合絮凝劑一起添加至製紙飾料中。絮凝劑可於膠體矽石之量為以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.001至約0.5重量%之前或後添加之。澱粉可另外添加至飾料中以替代絮凝劑或除絮凝劑外添另外添加之，其量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.005至約5.0重量%。若澱粉被使用，較佳係陽離子澱粉。使用時，澱粉之較佳添加量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.05至約1.25重量%。於另一實施例中，凝固劑可被添加至飾料以替代絮凝劑及/或澱粉或除此等者另外添加之，其量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.05至約1.25重量%。

上述之任一實施例中之聚合絮凝劑之量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.005至約0.2重量%。膠體矽

玖、發明說明

石之劑量係以飾料中之纖維乾燥重量計為約0.005至約0.25重量%，且最佳係以飾料中之纖維重量計為約0.005至約0.15重量%。

需指出因為本發明可被應用於廣範圍之紙等級及飾料，上述之百分率可偶而變化。於本發明之精神及內容之內可在未偏離本發明下改變上述之百分率，且此等百分率值僅係對熟習此項技藝者之一種指南。

於上述之任一實施例中，皂土、黏土、合成黏土、hectorite、高嶺土或其等之混合物可於成為紙片前之製紙系統之任意處添加之。較佳之添加點係於以白水稀釋前之濃稠原料紙漿。此應用造成製紙操作之清潔度，否則會遭遇疏水性沈積，其影響生產量及紙的品質。

此外，上述任何實施例可被應用於選自精製紙(在此所用者係包含原生纖維為基準及回收纖維為基料之材料)及紙板(在此所用者係包含波狀介質及原生纖維為基準之材料)及新聞印刷品(其在此所用者包含雜誌飾料及原生纖維和回收纖維為基準者)或其它纖維素材料之製紙飾料。此等飾料包含含木質、無木質、原生、漂白回收、未漂白回收及其等之混合。

紙或紙板一般係由水性介質中之纖維素材料飾料懸浮液製得，其等飾料被接受一或多個剪切階段，其間此等階段一般係清洗階段、混合階段及製漿階段，且其後懸浮液被排水而形成薄片，該等薄片被乾燥成所欲且

玖、發明說明

一般係低水濃度者。本發明之膠體矽石可於剪切階段之前或後添加至飾料。

除上述之滯留及排水助劑應用，本發明之膠體矽石可與標準之陽離子濕強度樹脂結合使用，以改良所處理之纖維素薄片之濕強。當以此方式使用時，膠體矽石於製紙機上置放含有濕強度樹脂之飾料前被添加至飾料。膠體矽石一般以前述量使用之。

本發明之膠體矽石被發現於製紙方法中大量促進合成聚合絮凝劑、希留助劑及澱粉之性能。再者，膠體矽石被認為可作為諸如水預處理之固體/液體分離方法及廢水處理應用中之添加劑。本發明之膠體除促進新聞用紙、精製紙、紙板及其它紙等級之排水及滯留外，其亦發現可用於製紙中之瀝青及膠粘劑之控制，乾式棉捲紙漿之紙漿脫水，紙漿及紙張研磨之防止浪費及澄清劑之應用，水之澄清，溶解空氣之漂浮及污泥脫水。本發明組成物亦發現可用於固/液分離或乳化破壞。此等應用之例子包含無機污染脫水，水性無機漿料之澄清及脫水精製乳化物之破壞等。本發明膠體矽石溶膠之與合成聚合物及/或澱粉混合使用所現之促進性能包含較高之滯留，改良之排水及改良之固/液分離，且一般降低用於達成所欲效果所用之聚合物或澱粉之量。

微顆粒滯留程序係基於藉由剪切破壞之原始形成之絮凝物之復原。於此等應用，絮凝劑於至少一高剪切

玖、發明說明

點前添加，其後於頂部箱前添加微顆粒。典型上，絮凝劑於加壓篩濾前添加，其後於篩濾後添加微顆粒。但是，其間此等順序被逆向之方法在此可被考量之。藉由微顆粒添加而形成之二級絮凝物造成增加之滯留及排水，而不會不利影響薄片之形成。此能增加薄片之填料含量，除去薄片之二邊，且增加製紙機器之排水及速率。

5 使用稍微過量之聚合絮凝劑及/或凝結劑被認為係確保於微絮凝物(其含有或帶有足夠之聚合物，以使其表面之部份帶正電荷)形成之剪切結果之必需者，即使其無需使整個飾料帶正電荷。因此，飾料之 θ 電位於添加聚合物後及剪切階段後可為陽離子性或陰離子性。

10 剪切可藉由用於其它目的之裝置提供之，諸如，混合泵，風扇泵或離心篩，或可於裝置內插入剪切混合器或用以提供剪切之其它階段，且較佳係高程度之剪切，其後添加聚合物。

15 用於本發明應用之絮凝劑係高分子量之水溶性或可分散之聚合物，其具有陽離子性或陰離子性電荷。非離子性之高分子量聚合物亦可被使用之。此等聚合物可完全溶於製紙系統，或另外可輕易分散之。其可具有分枝或交聯結構，但不形成“魚眼”，於精製紙上之未溶聚合物之所謂珠狀物。此等形式之聚合物可輕易得自各種商業來源。其可以乾燥固體、水溶液、油包水乳化物(當添加至水時使含於其間之聚合物易於溶解)，或水性

玖、發明說明

鹽水溶液之水溶性或水可分散之聚合物聚合物獲得之。在此所用之高分子量絮凝劑之形式不被認為係重要的，只要聚合物於飾料中係可溶或可分散即可。

如上所述，聚合物可為陽離子性，陰離子性或非離子性。在此所用之陽離子性聚合物絮凝劑一般係高分子乙烯加成聚合物，其加入陽離子官能基。此等聚合物一般係水溶性陽離子乙烯單體之均聚物，或可為水溶性陽離子乙烯單體與非離子性單體(諸如，丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺)之共聚物。此聚合物可含有僅有一個陽離子

5 乙烯基單體，或可含有多於一個之陽離子乙烯基單體。另外，某些聚合物可於聚合反應後被改良或衍生，諸如，聚丙烯醯胺，其係藉由曼尼期反應產生用於本發明之陽離子性乙烯聚合物。此聚合物可自少至1莫耳%之陽離子單體至100莫耳%之陽離子單體製備，或自後聚合

10 改良聚合物上之陽離子改良官能基形成。最常者，陽離子絮凝劑可具有至少5莫耳%之陽離子性乙烯單體或官能基，且最佳者，至少10莫耳%之陽離子性乙烯單體或官能基。

用於製備適用於本發明之陽離子電荷之乙烯加成

20 共聚物及均聚物之適當陽離子乙烯單體係熟習此項技藝者所已知。此等材料包含：二甲基胺基乙基甲基丙烯酯(DMAEM)、二甲基胺基乙基丙烯脂(DMAEA)、二乙基胺基乙基丙烯酯(DEAEA)、二乙基胺基乙基甲基丙烯

玖、發明說明

- 酯(DEAEM),或以二甲基硫酸鹽或甲基氯化物製備之其四級銨形式,或曼尼期反應改良之聚丙烯醯胺,二烯丙基環己基胺氫氯化物(DACHA HCl),二烯丙基二甲基銨氯化物(DADMAC),甲基丙烯基醯胺基丙基三甲基銨氯化物(MAPTAC)及烯丙基胺(ALA)。陽離子澱粉亦可被作為此處之絮凝劑。選用之絮凝劑可為上述之混合物,或上述與陽離子澱粉而成之混合物。熟習以陽離子聚合物為基準之滯貿程序之技藝者可輕易瞭解特定聚合物之選用係依飾料,填料,等級及水之性質而定。
- 10 可被用於本發明之高分子量陰離子絮凝劑較佳係含有1莫耳%或更多之具有陰離子電荷之單體之水溶性或可分散之乙烯基聚合物。因此,此等聚合物可為水溶性陰離子電荷之乙烯單體之均聚物,或此等單體與例如非離子性單體(諸如丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺)之共聚物。
- 15 適當之陰離子單體之例子包含丙烯酸,甲基丙烯醯胺2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烯磺酸鹽(AMPS)及其等之混合物及其相對應之水溶性或水可分散之鹼金屬及銨鹽。用於本發明之陰離子高分子量聚合物亦可為水解之丙烯醯胺聚合物或丙烯醯胺之共聚物或其同系物,諸如,
- 20 甲基丙烯醯胺,與丙烯酸或其同系物,諸如,甲基丙烯酸,或與諸如馬來酸、衣康酸、乙烯基磺酸或其它含磺酸鹽單體之乙烯單體之聚合物所成之共聚物。陰離子聚合物可含有磺酸鹽或磷酸鹽官能基或其混合,且可藉由

玖、發明說明

衍生聚丙烯醯胺或聚甲基丙烯醯胺聚合物或共聚物製備之。最佳之高分子量陰離子絮凝劑係丙烯酸/丙烯醯胺共聚物，及含磺酸鹽之聚合物，諸如，以此諸如2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸鹽及3-羥基-3-丙烯醯胺丙烷磺酸鹽之單體與丙烯醯胺或其它非離子性乙烯單體之聚合反應製備之。當用於此處時，陰離子乙烯單體之聚合物及共聚物可含有少至1莫耳%之陰離子電荷單體，且較佳係至少10莫耳%之陰離子單體。再者，使用特定陰離子聚合物之選擇係依飾料，填料，水之性質，紙之等級等而定。

雖然大部份之微顆粒程序可僅以高分子量陽離子絮凝劑施行良好，但本發明之膠體矽石溶膠亦可與高分子量陰離子之水溶性絮凝劑及添加陽離子凝固劑使用之。

用於本發明之非離子性之絮凝劑可選自聚環氧乙烷及聚甲基丙烯醯胺。除上述外，有利者於某些情況中可使用所謂之兩性之水溶性聚合物。此等聚合物於相同聚合物鏈中帶有陽離子性及陰離子性之電荷。

在此所用之陰離子，陽離子及非離子性之乙烯聚合物絮凝劑一般係具有至少500,000道耳頓之分子量，較佳之分子量係1,000,000道耳頓或更高。在此所用之水溶性及/或可分散之絮凝劑可具有5,000,000或更高之分子量，例如，1000萬至3000萬或更高。適於本發明之聚合

玖、發明說明

物當用於系統中可為完全水溶性，或可為些微分枝(二維)或些微交聯(三維)，只要聚合物可於水中分散即可。使用完全溶於水中之聚合物係較佳，但可分散之聚合物，諸如WO 97/16598號案所述者，可被使用之。有用之
5 聚合物可實質上為線性，如Langley等之於美國專利第4,753,710號案所定義者。分子量之上限係受限於製紙飾料中之形成產物之可溶性或可分散性。

用於本發明應用之陽離子或兩性澱粉一般係描述於美國專利第4,385,961號案，其揭示在此被併入以供參
10 考。陽離子澱粉材料一般係選自以碳氫酯(諸如胍膠及澱粉)為基準之天然產生之聚合物。被認為於施行本發明最有用之陽離子澱粉包含衍生自麵粉、馬鈴薯及米之材料。此等材料可依序被反應使銨基取代至澱粉主幹上，或依據Dondeyne等次於Wo 96/30591號案所建議之方
15 濁陽離子化。一般，用於本發明之澱粉具有於澱粉分子內之銨基取代程度(d.s)係約0.01 與0.05之間。d.s.係藉由使鹼性澱粉與3-氯-2-羥基丙基-三甲基銨氯化物或2,3-環氧丙基-三甲基銨氯化物反應獲得陽離子化澱粉而獲得之。如所瞭解，描述用以使澱粉材料陽離子化之
20 方式係超出本發明之範圍及意圖且此等改良之澱粉材料係已知且係可輕易得自各種商業來源。

纖維素飾料之各種特性，諸如，pH、硬度、離子強度及陽離子需求，可影響已知應用之絮凝劑之性能。絮

玖、發明說明

凝劑之選用包含考量電荷形式，電荷密度，分子量及單體形式，且特別依被處理之飾料之水化學性而定。

其它之添加劑可在無實質上干擾本發明活性下注至纖維飾料。此等其它添加劑包含，例如，將料助劑(諸如，明礬及松脂)瀝青控制劑、增量劑、殺菌劑等。其間添加本發明之滯留助劑程序之纖維素飾料亦可含有色料及/或填料，諸如，二氧化鈦，沈澱及/或研磨之碳酸鈣，或其它無機或有機填料。可能於本發明精神內者係本發明可與其它所謂之微顆粒程序混合，諸如，皂土或高嶺土。當製紙者改變等級或飾料時，其可能於某些情況中使本發明之膠體矽石溶膠與其它微顆粒混合可被實施且為所欲者。

本發明之膠體矽石溶膠亦可與依據Sofia等人於美國專利第4,795,531號案教示之凝固劑混合使用，其教示其後被併入以供參考。Sofia教示其間微顆粒於陽離子凝固劑及高分子量電荷絮凝劑存在中使用之微顆粒程序。

可發現使用於本發明之此方面之陽離子凝固劑材料包含已知可購得之低至中分子量之水溶性聚伸烷基胺，包含藉由伸烷基聚胺與二官能基烷基鹵化物反應製得者。此形式材料包含由二氯乙烷及氨，二氯乙烷、氨及二級胺(諸如，二甲基胺，表氯氨-二甲基胺，表氯氨-二甲基胺-氨，聚伸乙基亞胺等)反應製得之縮合聚合物。亦有用者係乙烯單體(諸如，二烯丙基二甲基銨鹵化

玖、發明說明

物，特別是二烯丙基二甲基銨氯化物，二烷基胺基丙烯酸酯，二烷基胺基烷基丙烯酸酯四級化物等)之低分子量溶液聚合物及共聚物，其間”烷基”係指具有1-4(較佳係1-2)個碳原子者。較佳之”烷基”係甲基。此等單體可以諸如

5 二甲基胺基乙基丙烯酸酯，二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯及其水溶性四級銨鹽之材料例示。於某些情況中，澱粉可被作為凝固劑。無機凝固劑，例如，明礬及聚鋁氯化物，可被用於本發明。無機凝固劑之使用速率典型上係於飾料中以纖維之乾燥重量為基準係0.05至3重量%。與本

10 發明之膠體矽石溶膠之凝固劑之使用係可選擇的。

本發明之方法可被應用於含有上述填料之所有等級及形式之紙製品，且可進一步應用於所有形式之包含得自硬木及軟木之(但不限制)化學紙漿，包含硫酸鹽及亞硫酸鹽紙漿，熱機械紙漿，機械紙漿及磨碎木之紙漿

15 。

用於製紙方法之無機填料之量，一般於製紙原料中使用者，係於飾料中之每100份重量之乾燥纖維為約10至約30份重量之填料，但此等填料之量有時可低至約5，甚至0，份重量，且可高至約40或甚至50，份重量，

20 以相同者為基準。

下列範例係用以例示本發明，且不應用以作其限制

範例 1

玖、發明說明

製備本發明之膠體矽石溶膠

注入285.8磅之軟水至含有循環泵之反應器，且開
使以50加崙/分(gpm)之速率循環。緩慢添加5.63磅之95
重量%之硫酸溶液至反應器，同時若需要降低溫度至低
5 於75°F時冷卻反應器內容物。於使反應器內容物循環5
分鐘後，注入289.5磅之矽酸鈉(具有SiO₂對Na₂O之莫耳
比例係3.26且pH值係11.2)。施以冷卻以避免反應器溫度
超過81°F。於添加矽酸鈉後，開始以13.20磅/分(或1.52
加侖/分之速率)添加3169.1磅之水性矽酸(具有SiO₂含
10 量6.40重量%)，而保持溫度於80°F。當75%之矽酸
(2376.8磅)被注入(約3.0小時)，溫度以0.7°F/分之速率緩
慢增加至達120°F之溫度為止。持續添加矽酸，而同時
加熱組成物。使組成勿達100°F之時間係10分鐘，使達
115°F之時間係36分鐘。於所有矽酸度添加後，組成物
15 之溫度保持在120°F 1小時(即，於矽酸添加完成後之起
始時間)。其後，溫度保持在118-122°F，而對組成物施
用超過濾以增加組成物之固體濃度。超過濾中斷於矽石
濃度達14.8-16.6重量%，較佳係15.0重量%。

所形成之本發明膠體矽石組成物被測定具有比重
20 係1.1048，矽石表面積係804.3m²/g，且S-值係48.1。再
者，於室溫45天後，矽石表面積被測定為751m²/g。

範例2

於圓底燒瓶注以151.2克之去離子水及4.0克之硫酸

玖、發明說明

鈉且旋轉至硫酸鈉溶解為止。添加124.8克之矽酸鈉至燒瓶，同時混合之。加熱燒瓶內含物至80°F。以每分鐘7.2克之速率於4小時添加總量1720克之矽酸，其具有比重1.039，至燒瓶。

- 5 於860克或一半之矽酸被添加後，使燒瓶內容物加熱至120°F之最終溫度。持續添加矽酸，同時加熱組成物。其後，保持溫度於118-122°F。於4小時之最終添加後，使反應燒瓶冷卻至室溫，而超過濾被施予350克之組成物，以便增加組成物之固體濃度。當所測得之移除
- 10 水量達166.82克時中斷超過濾。最終組成物之固體係16.12重量%。

所形成之本發明膠體矽石組成物被測定具有1.1067之比重，904m²/g之表面積及39之S-值。於33天後，表面積被測得為904m²/g。

15 範例3

製備本發明之膠體矽石溶膠

- 將285磅之軟水注於含有循環泵之反應器，且以50gpm開使循環。於反應器緩慢添加5.63磅之95重量%之硫酸溶液，且若需要，使反應器內容物冷卻以降低溫度至75°F。使反應器內容物循環5分鐘後，注以290磅之矽酸鈉，其具有SiO₂對Na₂O之莫耳比例係3.26且pH值係
- 20 11.2。施以冷卻以避免反應器溫度超過81°F。於添加矽酸鈉後，開始添加3225磅之水性矽酸(具有SiO₂固體含

玖、發明說明

量係6.37重量%，黏度係2.9cp，比重係1.0388且pH值係2.76)，其添加速率係13.4磅/分鐘，同時保持溫度於80°F。當75%之矽酸(2419磅)被注入(約3.0小時)，溫度以0.7°F/分鐘之速率緩慢增加至達120°F之溫度為止。持續

5 添加矽酸且同時加熱組成物。使組成物達100°F之時間係40分鐘且達115°F之時間係57分鐘。於所有矽酸被添加後，組成物之溫度被保持於120°F持續1小時(即，於矽酸添加完成後開始計時)。其後，保持溫度於118-122°F，而超過濾被施予組成物，以便增加組成物之固體濃

10 度。當矽石濃度達14.8-16.6重量%(較佳係15.0重量%)時中斷超過濾。最終組成物之固體係16.12重量%。

所形成之本發明膠體矽石組成物被測定具有1.1033之比重，786.4m²/g之表面積及41之S-值。於51天後，表面積被測得為711.2m²/g。

15 範例4

製備本發明之膠體矽石溶膠

於接近容器底部附近處配置篩網之反應容器注以226加侖之Amberlite® IRC84SP離子交換樹脂(可得自Rohm & Haas)，其係固態形式。依據製造商之程序以使

20 樹脂再產生氫形式，如此，再生至完成至少40%。以水潤濕樹脂並清潔之，排水。

將1469磅之水注入容器且開始混合容器之內容物使樹脂懸浮。其次，使反應器內容物加熱至75°F。使反

玖、發明說明

應容器(於約10分鐘期間)注以1231磅之矽酸鈉(其具有SiO₂對Na₂O之莫耳比例係3.26且pH值係11.2)，以564磅之水稀釋。約每10分鐘監測反應容器內容物之pH值及導電性至pH值達9.8且導電達5800umho為止。於反應器

5 內容物，添加150磅之矽酸鈉(如上所述)以使pH值升至約10.6。攪拌容器之內容物約20分鐘，其後自底部經由篩網移除反應容之內容物。小量之水經由篩網潤濕以移除殘留之產物，其後混入產物中。

所形成之本發明膠體矽石組成物被測定具有

10 1.0877之比重，927.4m²/g之表面積及32之S-值，SiO₂固體含量之重量百分率係12.9%。

範例5

A. 製備合成之標準飾料

· 鹼性飾料-鹼性飾料具有8.1之pH值且包含70重量

15 %之纖維素纖維及30重量%之填料，其被使用合成配方之水稀釋至整體一致性為0.5重量%。纖維素纖維含有60重量%之漂白硬木牛皮紙及40重量%之漂白軟木牛皮紙。此係由乾式重疊製成，其個別被拍打至加拿大標準自由度(CSF)值之範圍係340至380CSF。填料係以乾燥形

20 式提供之商用研磨碳酸鈣。組成物水含有200ppm之鈣硬度(以二氯化鈣添加)，152ppm之鎂硬度(以硫酸鎂添加)及110ppm之二碳酸鹽鹼性(以碳酸氫鈉添加)。

· 酸性飾料-酸性飾料含有牛皮紙硬木/軟木之重量

玖、發明說明

比例，即，60/40。如上所述，於與填料及水混合前纖維被個別精製成340至380CSF。飾料之總固體包含92.5重量%之纖維素纖維及7.5重量%之填料。填料係2.5重量%之二氧化鈦，Titanox 1000(杜邦)及5.0重量%之高嶺黏土。用以稀釋纖維及填料之水再次含有額外之鹽，如鹼性飾料所示者。其它添加物包含明礬，其劑量係每噸乾燥固體為20磅活性。飾料之pH值以稀釋之50%硫酸調整，以使飾料之pH值於添加明礬後為5.0。

FBRM資料(聚焦光束反射測量)

10 用於下列範例之掃描激光顯微術係描述於美國專利第4,871,251號案，其係頒給Preikschat, F. K.及E. (1989)，且一般係包含激光源，使入射光輸送及自飾料補救散射光之光學鏡片，光二極及信號分析硬體。化學儀器可得自LasentecTM, Redmond, Washington。

15 實驗包含取300毫升之含纖維素纖維之漿料且將其置於適當之混合燒杯內。剪切被經由變速馬達及螺旋槳提供至飾料。混合器對於所有實驗皆訂為720rpm。螺旋槳被訂為與探針窗呈一定距離，以確保漿料經窗移動。典型之測試順序係對於鹼性及酸性飾料作如下顯示。

20

玖、發明說明

第 VI 表
FBRM 測試草案
鹼性飾料

時間 (分)	作用
0.00	開始混合。記錄基線絮凝物大小。
0.05	添加陽離子澱粉。記錄絮凝物大小改變。
0.75	添加絮凝劑。記錄絮凝物大小變化。
1.50	添加微顆粒。記錄絮凝物大小變化。
2.50	終結實驗

第 VI 表

5

FBRM 測試草案
酸性飾料

時間 (分)	作用
0.00	開始混合。記錄基線絮凝物大小。
0.05	添加陽離子澱粉及明礬。記錄絮凝物大小改變。
0.75	添加絮凝劑。記錄絮凝物大小變化。
1.50	添加微顆粒。記錄絮凝物大小變化。
2.50	終結實驗

添加微顆粒劑量後之絮凝物之平均弦長度變化與動力排水瓶滯留測量之相互關係被定出。因此，藉由處

玖、發明說明

理所誘發之平均弦長度變化愈大，滯留值愈高。

測試材料之物理性質

下列材料被用於本專利案之範例中，其物理性質係定義如下：

樣品Id	描述	起始表面積 m ² /g	S-值
CCS	傳統膠體砂石	680	63.9
樣品1	經由範例1製得	970	42.0
樣品2	經由範例2製得	904	39.0
樣品3	經由範例3製得	883	32.7
樣品4	經由範例4製得	927	32.0

5

B(1). 酸性飾料中之改良滯留性

合成之酸性飾料如上述於"標準合成飾料"所述者製備。FBRM實驗以下列結果成之。

活性劑 之劑量 磅/噸	平均弦之變化			改良%		
	傳統膠 體砂石	樣品		傳統膠 體砂石	樣品	
		1	2		1	2
0.5	5.80	8.45	10.40	0.0%	45.7%	79.3%
1.0	13.80	19.30	19.12	0.0%	39.9%	38.6%
2.0	19.70	33.73	31.55	0.0%	71.2%	60.2%

10

玖、發明說明

如上述資料所示，本專利案之標的之材料證實於增加合成酸性飾料中之絮凝化程度之增加能力於2磅/噸之劑量時具60-70%之改良。

B(2). 鹼性飾料中之改良滯留性

- 5 以相似方法，材料於”標準鹼性合成飾料”測試。相似地，FBRM實驗被完成且結合綜述如下：

活性劑 之劑量 磅/噸	平均弦之變化			改良%		
	傳統膠 體矽石	樣品		傳統膠 體矽石	樣品	
		1	2		1	2
0.5	3.80	10.39	6.41	0.0%	173.4%	68.7%
1.0	8.40	18.30	19.05	0.0%	115.3%	124.1%
2.0	12.10	34.79	29.64	0.0%	187.5%	145.0%

- 上述結果證實經由此間之方法製得之材料較傳統之膠體矽石於鹼性飾料中提供較高之滯留性。於此情況
10 中，改良係超過傳統膠體矽石50至>100%。

於另一包含如上所述之合成鹼性飾料中之實驗，下列結果被發現。

玖、發明說明

活性劑 之劑量 磅/噸	平均弦之變化		改良%	
	傳統膠 體矽石	樣品3	傳統膠 體矽石	樣品3
0.5	4.13	12.37	0.0%	199.5%
1.0	11.98	28.68	0.0%	139.4%
2.0	18.73	44.35	0.0%	136.8%

於上述研究中，本發明專利案之材料於合成鹼性飾料中相較於傳統膠體矽石改良絮凝化程度超過100%。因此，本標的材料於鹼性紙飾料之滯留性提供顯著之改良。

5 C. 排水之改良

排水係使用真空排水測試器(Nalco Chemical Co. A 500毫升體積之貯藏量)測量之，其被置於儀器之貯藏器內，被添加添加劑並攪拌之，且排水之。貯藏物之排水於真空下產生，於此情況中，係於Filpako #716纖維素
 10 濾紙。由開始排水至空氣經由墊拉出為止所需時間被記錄為”排水時間”。最終之真空值，由真空閘讀得，於真空破壞後被記錄10秒鐘。所施之真空程度係14in之Hg且混合速率係900rpm，其以數位Cole-Palmer ServoDyne
 混合系統控制器控制。

15 用於此測試之飾料係鹼性飾料，其包含13%之軟木，49.4%之硬木，6.0%之碎木及31.6%之劣質紙。一致性係1.0%。澱粉(Stalock陽離子澱粉)以40磅/噸添加之。

玖、發明說明

絮凝劑包含10莫耳%之陽離子聚丙稀醯胺(CPAM)。其以0.6磅/噸添加之。添加順序係如下所示。

序列時間(秒)	作用
0	添加飾料，開始以900rpm攪拌
10	添加澱粉
20	添加cPAM
40	添加微顆粒
50	停止混合且傳移至VDT
60	開始排水測試

除排水時間及最終體積外，排水速率(如所定義之排除300ml之濾液所需之時間)亦被記錄之。結果如下表5所示。

描述	劑量(磅/噸)		時間		
	絮凝劑	微顆粒	速率	排水	最終體積
空白	0	0	35.0	75.0	13.5
僅絮凝劑	0.6	0	11.2	25.7	10.2
CCS	0.6	1	8.9	18.2	9.0
CCS	0.6	2	8.3	16.7	8.5
CCS	0.6	3	7.4	15.6	8.0
樣品4	0.6	1	6.5	12.3	6.3
樣品4	0.6	2	5.8	11.1	4.6
樣品4	0.6	3	5.7	11.1	4.6

玖、發明說明

如此等資料所示，本專利案之材料(即，樣品4)以超過空白組7之因子且以超過僅有絮凝劑處理者約2之因子增加其排水速率。相似之改良於排水時間及最終體積中被觀察出。因此，本標的材料改良排水。

5 【圖式簡單說明】

無

【圖式之主要元件代表符號表】

無

肆、中文發明摘要

本案係揭示穩定之水性膠體矽石，其具有大於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積及20-50之S-值。此等膠體矽石無需以諸如鋁之表面處理劑處理以達穩定性。相較於習知之矽石水性溶膠，此等膠體矽石水性溶膠可於大於7重量% SiO_2 固體(甚至高至15重量%之固體或更高)之濃度儲存，且於室溫保持穩定至少30天。此等膠體矽石水性溶膠證實於製紙方法中之排水及滯留應用中比習知之膠體矽石溶膠具有有利之改良性能。

本案亦揭示製備本發明之心性膠體矽石之方法及於製紙方法中使用此等膠體矽石。

伍、英文發明摘要

Disclosed are stable, aqueous colloidal silicas having surface area of greater than $700\text{ m}^2/\text{g}$ and S-values of from 20-50. These colloidal silicas do not require treatment with surface treatment agents such as aluminum to achieve stability. These colloidal silica aquasols can be produced and stored at concentrations of greater than 7 percent by weight SiO_2 solids, and even as high as 15 percent by weight solids or higher, and remain stable at room temperature for at least 30 days compared to art-known silica aquasols. These colloidal silica sols demonstrate advantageously improved performance over art-known colloidal silica sols in applications such as in drainage and retention in papermaking processes.

Also disclosed are processes for making aqueous colloidal silicas of the invention and the use of such colloidal silicas in papermaking processes.

拾、申請專利範圍

1. 一種穩定之膠體矽石，其具有大於 $700\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積及
20-50之S-值。
2. 如申請專利範圍第1項之膠體矽石，其中該表面積係
大於 $750\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 5 3. 如申請專利範圍第1項之膠體矽石，其中該表面積係
大於 $800\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 如申請專利範圍第1項之膠體矽石，其具有等於或小
於40之S-值。
5. 如申請專利範圍第1項之膠體矽石，其具有以 SiO_2 為基
10 準之至少7%之固體含量之重量百分率。
6. 如申請專利範圍第1項之膠體矽石，其具有以 SiO_2 為基
準之0至20%範圍之固體含量之重量百分率。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：