

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5882460号
(P5882460)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.		F I	
D 2 1 C	9/08	(2006.01)	D 2 1 C 9/08
D 2 1 H	21/02	(2006.01)	D 2 1 H 21/02
D 2 1 H	17/69	(2006.01)	D 2 1 H 17/69

請求項の数 30 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2014-519523 (P2014-519523)	(73) 特許権者	505018120
(86) (22) 出願日	平成24年7月10日 (2012.7.10)		オムヤ インターナショナル アーゲー
(65) 公表番号	特表2014-518340 (P2014-518340A)		スイス国、ツエー・ハー 4 6 6 5・オフ
(43) 公表日	平成26年7月28日 (2014.7.28)		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/EP2012/063461	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02013/007717		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成25年1月17日 (2013.1.17)	(72) 発明者	ガンテンバイン, ダニエル
審査請求日	平成26年3月7日 (2014.3.7)		ノルウエー国、6 4 4 0・エルネスボーゲン、
(31) 優先権主張番号	11173471.1	(72) 発明者	シエルコツプ, ヨアヒム
(32) 優先日	平成23年7月11日 (2011.7.11)		スイス国、ツエー・ハー 8 9 5 6・キル
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		バンゲン、プエヒビュールシュトラッセ・
(31) 優先権主張番号	61/508, 730		3
(32) 優先日	平成23年7月18日 (2011.7.18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水化炭酸カルシウム粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチを低減する方法であって、以下の：

- a) 製紙またはパルプ化工程で発生するピッチを含む水性媒体を提供するステップ；
- b) 粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムを提供するステップ；
- c) 5 から 2 4 個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸から選択される疎水化剤を提供するステップ；
- d) 疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムを得るために、ステップ b) の前記粉碎炭酸カルシウムおよび/または前記沈降炭酸カルシウムをステップ c) の前記疎水化剤と接触させるステップ；ならびに
- e) ステップ a) で提供された水性媒体をステップ d) で得た前記疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または前記疎水化沈降炭酸カルシウムと接触させるステップ；を含む、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、粉碎炭酸カルシウム (GCC) 源が大理石、チョーク、カルサイト、ドロマイト、石灰石およびこれらの混合物から選択され、ならびに/または沈降炭酸カルシウム (PCC) がアラゴナイト、バテライトおよびカルサイト鉱物結晶形の 1 つ以上から選択される、方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、前記粉碎炭酸カルシウムおよび / または前記沈降炭酸カルシウムが粉末またはスラリーの形である、方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子が、沈降法に従って測定した、 0.1 から $50 \mu\text{m}$ の重量中央粒径 d_{50} 値を有する、方法。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子が、窒素および BET 法を使用して測定した、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する、方法。

10

【請求項 6】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、前記疎水化剤がペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸、ベヘン酸、トリイコシル酸、リグノセリン酸およびこれらの混合物から成る群より選択される、方法。

【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、前記疎水化剤が 5 から 24 個の間の炭素原子を有する 2 つの脂肪族カルボン酸の混合物を含み、且つ 一方の脂肪族カルボン酸がステアリン酸である、方法。

20

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、一方の脂肪族カルボン酸がステアリン酸であり、ならびに他方がオクタン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、アラキジン酸、ベヘン酸およびリグノセリン酸から成る群より選択される、方法。

【請求項 9】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムを疎水化剤と混合することによってステップ d) が行われる、方法。

【請求項 10】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、ステップ b) の前記粉碎炭酸カルシウムおよび / または前記沈降炭酸カルシウムならびにステップ c) の前記疎水化剤が乾燥状態で、または溶媒中に提供されてステップ d) が行われる、方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、ステップ b) の前記粉碎炭酸カルシウムおよび / もしくは前記沈降炭酸カルシウムまたはステップ c) の前記疎水化剤が溶媒中に提供されてステップ d) が行われる、方法。

【請求項 12】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、疎水化剤が液体または熔融状態となるように、ステップ d) が高温にて行われる、方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法であって、ステップ d) が少なくとも 50 の温度にて行われる、方法。

40

【請求項 14】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、ステップ d) で得た前記疎水化剤粉末炭酸カルシウムおよび / または前記疎水化剤沈降炭酸カルシウムの比表面積の 20% 未満が、前記疎水化剤および前記疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている、方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法であって、ステップ d) で得た前記疎水化剤粉末炭酸カルシウムおよび / または前記疎水化剤沈降炭酸カルシウムの比表面積の 10% から 19% の間が、前記疎水化剤および前記疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されてい

50

る、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、処理される水性媒体が、前記水性媒体の総重量に基づいて、0.05 から 20 重量%の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムに接触される、方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、ステップ d) で得た前記疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または前記疎水化沈降炭酸カルシウムが粉末形および/もしくは細粒の形またはスラリーの形で使用される、方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、ピッチ含有水性媒体の pH が、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの添加前に、6 を超える値に調整される、方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の方法であって、前記ピッチ含有水性媒体の pH が、6.5 を超える値に調整される、方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、ピッチ含有水性媒体が、製紙工程で使用される、砕木を含む機械パルプ、TMP (サーモメカニカルパルプ) またはケミサーモメカニカルパルプ (CTMP)、ならびに、クラフトパルプもしくは硫酸塩パルプを含む化学パルプまたはリサイクルパルプを含む群より選択される、方法。

【請求項 2 1】

疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、前記粉碎炭酸カルシウムおよび/または前記沈降炭酸カルシウムの比表面積の 10% から 19% の間が、5 から 24 個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸および該脂肪族カルボン酸の反応生成物から成るコーティングによって被覆されている、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム。

【請求項 2 2】

疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、前記粉碎炭酸カルシウムおよび/または前記沈降炭酸カルシウムの比表面積の 10% から 19% の間が、ステアリン酸およびステアリン酸の反応生成物から成るコーティングによって被覆されている、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム。

【請求項 2 3】

請求項 2 1 または 2 2 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、前記粉碎炭酸カルシウムおよび/または前記沈降炭酸カルシウムの比表面積の 13% から 17% の間が、5 から 24 個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸および該脂肪族カルボン酸の反応生成物から成るコーティングによって被覆されている、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム。

【請求項 2 4】

請求項 2 3 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、前記脂肪族カルボン酸および該脂肪族カルボン酸の反応生成物から成るコーティングが、ステアリン酸およびステアリン酸の反応生成物から成るコーティングである、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム。

【請求項 2 5】

請求項 2 1 または 2 2 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、粉碎炭酸カルシウム (GCC) 源が大理石、チョーク、カルサイト、ドロマイト、石灰石およびこれらの混合物からなる群から選択され、ならびに/または沈降炭酸カルシウム (PCC) がアラゴナイト、バテライトおよびカルサイト鉱物結晶形の 1 つ以上から選択される、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム。

10

20

30

40

50

【請求項 26】

請求項 21 または 22 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子が、沈降法に従って測定した、 0.1 から $50 \mu\text{m}$ の重量中央粒径 d_{50} 値を有する、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウム。

【請求項 27】

請求項 21 または 22 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子が、窒素および BET 法を使用して測定した、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウム。

10

【請求項 28】

請求項 21 または 22 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムであって、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムが粉末形および / もしくは細粒の形またはスラリーの形である、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウム。

【請求項 29】

請求項 21 または 22 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムの使用であって、製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチの量を低減する、使用。

【請求項 30】

請求項 21 または 22 に記載の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムならびにピッチを含む、複合材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチを低減する方法、水性媒体のピッチの量を低減する、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムの使用、ならびに疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムならびに疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムおよびピッチを含む複合材料に関する。

30

【背景技術】

【0002】

製紙業界では、碎木、熱および化学処理、木材繊維を離解すること (wood into fibres) の組合せのような多様な供給源からの多様な品質の繊維が加工および精製によって、得られる。このパルプ化工程の間に、木材に含有されている天然樹脂は製造水中に微細な液滴の形で放出される。この木材樹脂は「ピッチ」と呼ばれることが多く、製紙装置の表面に沈着 (deposit) することがあり、この木材樹脂により装置の清掃に時間がかかることがあり、機械類にコストのかさむダウンタイムを発生させる。さらにこのようなデポジットは、最終の紙製品に黄色から黒色の目に見える斑点として現れる場合があり、または製品のロス及び製紙の品質低下に影響を与える巻取り紙の切れにつながることもある。

40

【0003】

ピッチの形成は、3つの主要なメカニズムによって発生するとして、概念的に説明できる。第1のメカニズムによる経路は、有機材料膜の形成であり、膜は、透明または半透明となることもある。この膜の厚さは膜の濃度によって変わり、膜が最初の癒着物を形成するには核が必要である。この種のピッチは、該ピッチの形成メカニズムによって示唆されるように、膜状と呼ばれる。第2の種類のピッチは、凝結して直径 0.1 から $1.0 \mu\text{m}$ の小球となることが可能なピッチであり、このため球状ピッチと呼ばれる。第3の普通に生じるピッチの形成は凝集型またはピッチボール型であり、ピッチのデポジットに関する最大の問題を有する系でしばしば認められる。形成されたボールは、直径 1 から 120μ

50

mである。膜状または球状状態では、ピッチは一般に問題を引き起こさないが、いったん凝集体が形成されると、次にピッチのデポジットが起こり始める。このようなピッチのデポジットは、接着剤、インク、ホットメルト、ラテックスおよびワックスが凝集して製紙装置でデポジットを形成するような汚染物質、リサイクルまたは2次繊維化工程で問題となることもある。

【0004】

当分野において、製紙工程におけるピッチのデポジットをコントロールするために幾つかの試みが行われてきた。この点において、1つの戦略は、小型液滴の形のピッチを吸収する、タルク、ベントナイトまたは珪藻土シリカなどの多様な無機物の形の吸収性材料を製紙工程に導入することを含む。

10

【0005】

例えばJP2004-292998Aは、ピッチ吸着剤として使用されるタルクに関するものである。WO03/085199A2は、白色ピッチ/スティッキーを含有するパルプ用の無機または有機凝固剤および微粒子材料、例えばベントナイト、粘土、架橋ポリマー、コロイド状シリカ、ポリシリケートより成るデポジットコントロール系に関するものである。US2003/0096143A1は、タルクの湿潤性および/またはタルクのセルロース性繊維に対する親和性を改善する、タルク粒子の処理方法について記載している。JP6065892Aは、スメクタイト粘土鉱物の表面層をマグネシウムで修飾することによって生成された、マグネシウム修飾スメクタイト粘土鉱物で構成されたピッチ吸着剤について述べている。FR2900410およびFR2900411は、ピッチコントロールに使用される鉱物および/またはタルクの両性ポリマーの処理について述べている。CA2,205,277は、ピッチ、インクおよびスティッキーのコントロールに有効な量のタルクを製紙機および関連部品と接触している繊維の懸濁物に添加するステップならびにピッチ、インクおよびスティッキーのコントロールに有効な量のベントナイトを懸濁物に添加するステップを含む、製紙工程におけるピッチ、インクおよび微粒子デポジットのスティッキーを、このような粒子の繊維への保持を行うことにより最小化する方法について述べている。

20

【0006】

この戦略は、ピッチが最終製品で除去されて、このため製紙装置の水回路にさらに蓄積できないという利点を有する。特にタルクは、ピッチのデポジットに非常に有効なコントロール剤として広く受け入れられている。しかし、ピッチのコントロールにおけるタルクの作用は、厳密には確立されていない。タルクによってピッチ様材料またはスティッキーの粘着性が低下するので、凝集体またはデポジットが製紙装置に形成されるまたは最終の紙製品に斑点が生じる傾向が低くなることが想定される。また、タルクの機能はすでに沈着した材料の粘着性を低下させることであるため、このような表面上に粘着性材料がさらに蓄積する速度が低下する。ここで、系の表面の全体の粘着性が低下するように、十分なタルクを添加することが重要である。

30

【0007】

しかしタルクに関する1つの問題は、十分なタルクが使用されない場合、タルクは粘着性材料のデポジットおよび凝集体に包含されるだけとなる傾向にある。さらに、タルクは、中性およびアルカリ性製紙工程においてコロイド状物質に対するタルクの親和性の一部を失うことが知られている。

40

【0008】

別の戦略は、分散剤または界面活性剤の使用によるピッチのコロイド安定化を含む。この戦略を利用することにより、製紙装置の水中のピッチ液滴の濃縮が起こる。例えばEP0740014は、粒子がメラミンホルムアルデヒドを含むホモポリマーまたはコポリマーで被覆されているカンダイト粘土(蛇紋石族)を含み得るピッチコントロール剤について述べている。US5,626,720Aは、パルプ化または製紙で使用される水系におけるピッチのコントロール方法であって、系に、またはパルプ化もしくは製紙装置に(a)エピハロヒドリン、ジエポキシドまたはエピハロヒドリンもしくはジエポキシドの前駆

50

体、(b) 2つのエピハロヒドリンに対する官能基を有するアルキルアミンならびに(c) 2を超えるエピハロヒドリンに対する官能基を有し、カルボニル基を有さないアミンから誘導された水溶性ポリマーを添加することを含む方法について記載している。JP 11043895 Aは、アルキレンジアミンとエピハロヒドリンとの反応によって調製されるカチオン性化合物を使用することによるピッチ抑制剤について述べている。WO 98/05819 A1は、(1) カチオン性グアーポリマーおよび(2) イソブチレン/無水マレイン酸の水溶液を含む、パルプ化および製紙におけるピッチのデポジットのコントロールのための液体組成物に関する。EP 0586755 A1は、パルプ化または製紙工程におけるピッチのデポジットをコントロールする方法であって、組成物であって、該組成物の乾燥繊維重量に基づいて1.0重量%までの製紙用繊維を含む組成物中に、500,000を超える数平均分子量を有するポリ(ジアルルジ(水素または低級アルキル)アンモニウム塩)であるカチオン性高分子電解質が含まれている、方法について記載している。US 2011/0094695 A1は、水溶性アミノプラストエーテルコポリマーを使用する、パルプおよび製紙系からの有機汚染物質のデポジットをコントロールする方法について記載している。EP 1950342 A1は、ジアルキルアミドおよび非イオン性界面活性剤を含む水性エマルジョンについて述べている。US 2004/0231816 A1は、ピッチおよびスティッキーをコントロールする方法であって、疎水性修飾ヒドロキシエチルセルロース(HMHEC)およびカチオン性ポリマーをセルロース繊維スラリー(パルプ)または製紙方法にまたは製紙系に添加するステップを含む方法について記載し、個々の成分による抑制と比較して、より高度の有機物デポジットの抑制と紙繊維へのピッチの保持が得られる。US 6,153,049は、コート紙のリサイクルする処理中の製紙装置への白色ピッチのデポジットを低減または抑制する有効量で使用される、エチレンアミン化合物または該エチレンアミン化合物の混合物について述べている。US 6,051,160 Aは、(1) 誘導体化カチオン性グアーおよび(2) スチレン無水マレイン酸の水溶液を含む、パルプ化および製紙におけるピッチのデポジットのコントロールのための液体組成物に関する。

【0009】

JP 2002-212897 Aは、分子量20,000-200,000を有するポリジアルルジメチルアンモニウム塩および無機アルミニウム化合物を有効成分として含む、製紙用ピッチ障害防止剤について述べている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2004-292998号公報

【特許文献2】国際公開第2003/085199号

【特許文献3】米国特許出願公開第2003/0096143号明細書

【特許文献4】特開平06-065892号公報

【特許文献5】仏国特許発明第2900410号明細書

【特許文献6】仏国特許発明第2900411号明細書

【特許文献7】カナダ国特許第2,205,277号明細書

【特許文献8】欧州特許第0740014号明細書

【特許文献9】米国特許第5,626,720号明細書

【特許文献10】特開平11-043895号公報

【特許文献11】国際公開第98/05819号

【特許文献12】欧州特許第0586755号明細書

【特許文献13】米国特許出願公開第2011/0094695号明細書

【特許文献14】欧州特許第1950342号明細書

【特許文献15】米国特許出願公開第2004/0231816号明細書

【特許文献16】米国特許第6,153,049号明細書

【特許文献17】米国特許第6,051,160号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献18】特開2002-212897号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、この戦略が問題を引き起こすことが多いのは、温度、pHまたは電解質濃度の変化によって、機械装置表面へのピッチ液滴の結果としてのデポジットおよび/または最終の紙製品に斑点が現れると共に凝集が発生することがあるためである。

【0012】

従って、既存の吸着材よりも良好な性能を提供し、製紙またはパルプ化工程において発生する水性媒体中のピッチを効果的に低減する代替りの材料が、引き続き求められている。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

この目的および他の目的は、本発明の主題によって解決される。本発明の第1の態様により、製紙またはパルプ化工程において発生する水性媒体中のピッチを低減する方法が提供され、該方法は以下の：

a) 製紙またはパルプ化工程で発生するピッチを含む水性媒体を提供するステップ；
b) 粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムを提供するステップ；
c) 5から24個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸から選択される疎水化剤を提供するステップ；

20

d) 疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムを得るために、ステップb)の粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムをステップc)の疎水化剤と接触させるステップ；ならびに

e) ステップa)で提供された水性媒体をステップd)で得た疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムと接触させるステップを含む。

【0014】

本発明者らは驚くべきことに、本発明に係る上述の方法によって、水性媒体を疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムと接触させる(ステップe)ことなく、同じ方法によって得た対応する水性媒体に含有されるピッチ量よりも、水性媒体中に含有されるピッチの量が少なくなるを見出した。より精密には、本発明者らは、製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチの量を、規定された疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムと水性媒体を接触させることによって低減できるを見出した。

30

【0015】

本発明の目的では、以下の用語が以下の意味を有することが理解されるべきである：

本発明の意味において、「ピッチ」は、パルプ化および製紙工程において不溶性デポジットを形成する粘着性材料を指す。これらの粘着性材料は、紙が製造される木材から発生することがある。ピッチ構成成分は、溶存コロイド状物質(dissolved and colloidal substances)(DCS)を含み、4種類の親油性構成成分、例えばi)脂肪および脂肪酸、ii)ステア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)脂肪アルコールおよびエステルから成るワックスを特徴とする。ピッチの化学組成は、繊維源、例えば木の品種および試料が産出された季節による成長によって変わる。これらの親油性ピッチ構成成分は、リグノスルホネートおよび多糖類の存在によって安定化されることができる。製紙工程で再生紙を使用する場合、該用語は、有機溶媒には可溶性であるが、水には不溶性であり、例えば再生紙に存在するインクまたは接着性材料を含むすべての粘着性材料を含む、より一般的な用語として頻繁に使用される。リサイクル繊維から発生するデポジット材料も「スティッキー」と呼ばれている。しかし、本発明の目的のために、「ピッチ」という用語は、紙パルプに由来する天然型ピッチ粒子だけではなく、リサイクル繊維に由来して、製紙工程において不溶性デポジットを形成するいずれの合成または天然粘着性材料も含むものとする。

40

50

【0016】

「粉碎炭酸カルシウム (ground calcium carbonate) (GCC)」は、本発明の意味では、天然源、例えば石灰石、大理石もしくはチョークまたはドロマイトから得られた炭酸カルシウムであり、例えばサイクロンまたは分級機を用いた湿式および/または乾式工程による、粉碎、ふるい分けおよび/または分画などの処理によって加工される。

【0017】

「沈降炭酸カルシウム (precipitated calcium carbonate) (PCC)」は、本発明の意味では、水性環境における二酸化炭素と石灰との反応後の沈降によって、または水中でのカルシウムおよび炭酸イオン源の沈降によって一般に得られる、合成材料である。

10

【0018】

「水性媒体」は、本発明の意味では、水、繊維およびピッチ構成成分のような不溶性固体、を含む液体媒体である。

【0019】

「脂肪族カルボン酸」という用語は、本発明の意味では、炭素および水素で構成されている、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和または脂環式有機化合物を指す。前記有機化合物は、炭素骨格の端部に配置されたカルボキシル基をさらに含有する。

【0020】

「疎水化」粉碎炭酸カルシウムおよび/または「疎水化」沈降炭酸カルシウムという用語は、本発明の意味では、炭酸カルシウム粒子の表面をより疎水性にするために、追加の処理ステップによって加工されている粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムを指す。

20

【0021】

本発明の別の態様は、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの10%から19%の間の比表面積が5から24個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸および該脂肪族カルボン酸の反応生成物から成るコーティングによって被覆されている、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムに関する。粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの10%から19%の間の比表面積が、ステアリン酸およびステアリン酸の反応生成物から成るコーティングによって被覆されていることが好ましい。粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの13%から17%の間の比表面積が、5から24個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸および該脂肪族カルボン酸の反応生成物から成るコーティングによって、好ましくはステアリン酸およびステアリン酸の反応生成物から成るコーティングによって被覆されていることがさらに好ましい。粉碎炭酸カルシウム (GCC) 源が大理石、チョーク、カルサイト、ドロマイト、石灰石およびこれらの混合物から選択され、ならびに/または沈降炭酸カルシウム (PCC) がアラゴナイト、パテライトおよび/またはカルサイト鉱物結晶形の1つ以上から選択されることも好ましい。粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子は、沈降法に従って測定した、0.1から50 μm の、好ましくは0.1から25 μm の、より好ましくは0.1から15 μm の、最も好ましくは0.5から5 μm の重量中央粒径 d_{50} 値を有することがさらに好ましい。粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子は、窒素およびBET法を使用して測定した、0.5 m^2/g から25 m^2/g の、好ましくは0.5 m^2/g から15 m^2/g の、より好ましくは1 m^2/g から11 m^2/g の比表面積を有することも好ましい。疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムは、粉末形および/または細粒形もしくはスラリー形であることがさらに好ましい。

30

40

【0022】

本発明のさらなる態様は、製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチの量を低減する、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの使用に関する。本発明のなおさらなる態様は、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水

50

化沈降炭酸カルシウムならびにピッチを含む複合材料に関する。

【0023】

本発明に係る方法の好ましい一実施形態により、粉碎炭酸カルシウム(GCC)源は大
理石、チョーク、カルサイト、ドロマイト、石灰石およびこれらの混合物から選択され、
ならびに/または沈降炭酸カルシウム(PPC)はアラゴナイト、バテライトおよび/ま
たはカルサイト鉱物結晶形の1つ以上から選択される。

【0024】

本発明に係る方法の別の好ましい実施形態により、粉碎炭酸カルシウムおよび/または
沈降炭酸カルシウムは、粉末形またはスラリー形である。

【0025】

本発明に係る方法のまた別の好ましい実施形態により、粉碎炭酸カルシウム粒子および
/または沈降炭酸カルシウム粒子は、沈降法に従って測定した、0.1から50 μmの、
好ましくは0.1から25 μmの、より好ましくは0.1から15 μmの、最も好ましく
は0.5から5 μmの重量中央粒径 d_{50} 値を有する。

【0026】

好ましい一実施形態により、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシ
ウム粒子は、窒素およびBET法を使用して測定した、0.5 m²/gから25 m²/gの
、好ましくは0.5 m²/gから15 m²/gの、より好ましくは1 m²/gから11 m²
/gの比表面積を有する。

【0027】

本発明に係る方法の別の好ましい実施形態により、疎水化剤は、ペンタン酸、ヘキサン
酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデ
カン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸
、ノナデカン酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸、ベヘン酸、トリイコシル酸、リグノセ
リン酸およびこれらの混合物から成る群より選択され、好ましくは疎水化剤は、オクタン
酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸
およびこれらの混合物から成る群より選択され、最も好ましくは、疎水化剤は、ミリスチ
ン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびこれらの混合物から成る群より選択される。

【0028】

また別の好ましい実施形態により、疎水化剤は、5から24個の間の炭素原子を有する
2つの脂肪族カルボン酸の混合物を含み、ただし一方の脂肪族カルボン酸はステアリン酸
である。

【0029】

別の好ましい実施形態により、一方の脂肪族カルボン酸はステアリン酸であり、他方は
オクタン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、アラキジン酸、ベヘン酸およびリグノセリン
酸から成る群より選択される。

【0030】

本発明に係る方法の好ましい一実施形態により、ステップd)は、粉碎炭酸カルシウム
および/または沈降炭酸カルシウムを疎水化剤と混合することによって行われる。

【0031】

本発明に係る方法の別の好ましい実施形態により、ステップb)の粉碎炭酸カルシウム
および/または沈降炭酸カルシウムの両方ならびにステップc)の疎水化剤が乾燥状態
で、または溶媒中に提供されて、ステップd)が行われる。

【0032】

本発明に係る方法のまた別の好ましい実施形態により、ステップb)の粉碎炭酸カルシ
ウムおよび/または沈降炭酸カルシウムのどちらかならびにステップc)の疎水化剤が溶
媒中に提供されて、ステップd)が行われる。

【0033】

本発明に係る方法の好ましい一実施形態により、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈
降炭酸カルシウムのステップd)の疎水化剤との接触は、疎水化剤が液体または溶融状態

10

20

30

40

50

となるように高温にて行われる。好ましくは、ステップ d) の接触は、最低でも 50 の、好ましくは最低でも 75 の、より好ましくは 50 と 120 の間の、最も好ましくは 70 と 100 の間の温度にて行う。

【 0034 】

本発明に係る方法の別の好ましい実施形態により、ステップ d) で得た疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムの 20 % 未満の比表面積は、疎水化剤および疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている。

【 0035 】

本発明に係る方法のまた別の好ましい実施形態により、ステップ d) で得た疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムの 10 % から 19 % の間の比表面積、好ましくは 13 % から 17 % の間の比表面積は、疎水化剤および疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている。

10

【 0036 】

本発明に係る方法の好ましい一実施形態により、処理される水性媒体は、水性媒体の総重量に基づいて 0.05 から 20 重量 % の、好ましくは 0.5 から 10 重量 % の、最も好ましくは 0.1 から 5 重量 % の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムに接触される。

【 0037 】

本発明に係る方法の別の好ましい実施形態により、ステップ d) で得た疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムは、粉末形および / または細粒形もしくはスラリー形で使用される。

20

【 0038 】

本発明に係る方法のまた別の好ましい実施形態により、ピッチ含有水性媒体の pH は、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムの添加前に、6 を超える、より好ましくは 6.5 を超える、なおより好ましくは 7 を超える値に調整される。

【 0039 】

本発明に係る方法の好ましい一実施形態により、ピッチ含有水性媒体は、製紙工程で使用される機械パルプ、例えば碎木、TMP (サーモメカニカルパルプ)、またはケミサーモメカニカルパルプ (CTMP) ならびに化学パルプ、例えばクラフトパルプもしくは硫酸塩パルプまたはリサイクルパルプを含む群より選択される。

30

【 0040 】

上述したように、製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチを低減する本発明の方法は、ステップ a)、b)、c)、d) および e) を含む。以下では、本発明のさらなる詳細事項およびとりわけ水性媒体製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体中のピッチを低減する本発明の方法の上述のステップについて述べる。

【 0041 】

ステップ a) : ピッチを含む水性媒体の提供

本発明の方法のステップ a) により、製紙またはパルプ化工程で発生するピッチを含む水性媒体が提供される。

【 0042 】

ピッチ含有水性媒体は、製紙またはパルプ化工程で使用される機械パルプ、例えば碎木、TMP (サーモメカニカルパルプ)、またはケミサーモメカニカルパルプ (CTMP) ならびに化学パルプ、例えばクラフトパルプもしくは硫酸塩パルプまたはリサイクルパルプであると理解される。

40

【 0043 】

「機械パルプ」は、本発明の意味では、機械エネルギーにより、パルプ材の原木およびチップをそれぞれの繊維構成成分に碎木することによって調製される。本発明の方法を行うことができるピッチ含有パルプは特に、紙材料を作製するために使用される最も一般的な材料である、木材パルプから得られる。「碎木パルプ」は、本明細書で使用する場合、概して軟材木、例えばトウヒ、マツ、モミ、カラマツおよびツガから得られるが、一部の

50

硬材木、例えばユーカリノキからも得られ、木材を石砕木によって比較的短い繊維に砕木することによって製造される。

【 0 0 4 4 】

「サーモメカニカルパルプ」は、本明細書で使用する場合、木材チップまたはおがくずが加圧リファイナに入れる前に蒸気によって軟化される、サーモメカニカル工程にて製造される。

【 0 0 4 5 】

「ケミサーモメカニカルパルプ」は、本明細書で使用する場合、木材チップを化学薬品、例えばナトリウムサルファイトおよび蒸気によって処理して、続いて機械処理を行うことによって製造される。

【 0 0 4 6 】

「化学パルプ」は、本明細書で使用する場合、木材チップまたはおがくずを化学薬品によって処理して、結合剤、例えばリグニン樹脂およびガムを除去することによりセルロース繊維を遊離させて製造される。サルフェートまたはクラフトは2種類の化学パルプ化であり、クラフトは化学パルプ製造における主要なパルプ化工程である。

【 0 0 4 7 】

「リサイクルパルプ」は、本明細書で使用する場合、再生紙および板紙または古紙から得られる。

【 0 0 4 8 】

ピッチは、本発明によって低減されることができ、溶存コロイド状物質(DCS)として説明することができ、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脂肪アルコールおよびエステルから成るワックスなどの種類を含む。ピッチの化学組成は、木の種類などの繊維源、および試料が製造される季節による成長によって変わる。

【 0 0 4 9 】

リサイクルパルプに関して、ピッチという用語は、再生紙系で見られる粘着性、疎水性および/または表面帯電、柔軟性有機材料を説明するためにも使用されることに留意すべきである。これらの有機材料は、多種多様の異なる材料、例えば接着剤、スチレン-ブタジエン結合剤、ラテックス一般、ゴム、ビニルアクリレート、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ホットメルトなどを含む。

【 0 0 5 0 】

場合により、処理されるピッチ含有水性媒体試料に添加剤を添加することができる。添加剤としては、pH調整剤などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

ステップ b) : 粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウム

本発明の方法のステップ b) により、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムが提供される。

【 0 0 5 2 】

粉碎(または天然)炭酸カルシウム(GCC)は、堆積岩、例えば石灰石もしくはチョークからまたは変成大理石から採掘された、天然型の炭酸カルシウムであることが理解される。炭酸カルシウムは、3種類の結晶多形:カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトとして存在することが知られている。カルサイトは、最も一般的な結晶多形であり、炭酸カルシウムの最も安定な結晶形と考えられている。アラゴナイトは、より一般的ではないが、不連続なまたはクラスター化された針状斜方晶系結晶構造を有する。バテライトは、最もまれな炭酸カルシウム多形であり、概して不安定である。粉碎炭酸カルシウムは、三方晶系-菱面体晶系と言われ、炭酸カルシウム多形のうち最も安定な多形に相当するカルサイト多形からほぼ成っている。

【 0 0 5 3 】

好ましくは、粉碎炭酸カルシウム源は、大理石、チョーク、カルサイト、ドロマイト、石灰石およびこれらの混合物を含む群より選択される。好ましい実施形態において、粉碎

10

20

30

40

50

炭酸カルシウム源はカルサイトである。

【 0 0 5 4 】

炭酸カルシウム「源」という用語は、本出願の意味において、炭酸カルシウムが得られる天然型鉱物材料を指す。炭酸カルシウム源は、天然型構成成分、例えばマグネシウムカルボナート、アルミノシリケートなどをさらに含んでよい。

【 0 0 5 5 】

加えてまたはもしくは、沈降炭酸カルシウム (P C C) が提供される。P C C 型の炭酸カルシウム多形は、カルサイトに加えて、斜方晶系針状結晶形状を有するアラゴナイト型の、およびアラゴナイトよりもなお安定性の低い六方晶系バテライト型の、より安定性の低い多形を含むことが多い。異なる P C C 形は、これらの特徴的な x 線粉末回折 (X R D) ピークに従って同定され得る。P C C 合成は、二酸化炭素を水酸化カルシウムの溶液に接触させるステップを含む合成沈降反応によって最も一般的に発生し、水酸化カルシウムは生石灰としても公知であるカルシウムオキシドの水懸濁物の形成時に提供されることが最も多く、水酸化カルシウムの懸濁物は石灰乳として一般に知られる。反応条件に応じて、この P C C は、安定多形および不安定多形の両方を含む、多様な形で現れることがある。実際に、P C C は、熱力学的に不安定な炭酸カルシウム材料であることが多い。本発明の文脈にて言及する場合、P C C は、水中の微粉化カルシウムオキシド粒子から得られる場合に当分野において一般に石灰スラリーまたは石灰乳と呼ばれる、水酸化カルシウムのスラリーの炭酸塩化によって得た合成炭酸カルシウム生成物を意味すると理解されるものとする。

【 0 0 5 6 】

好ましい合成炭酸カルシウムは、アラゴナイト、バテライトもしくはカルサイト鉱物結晶形またはこれらの混合物を含む沈降炭酸カルシウムである。

【 0 0 5 7 】

好ましい一実施形態において、粉碎炭酸カルシウムが提供される。

【 0 0 5 8 】

とりわけ好ましい実施形態において、本工程のステップ b) で提供される粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムは、表面反応粉碎炭酸カルシウムおよび / または表面反応沈降炭酸カルシウムではない。特に、ステップ b) で提供される粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムは、本発明の意味では、本工程のステップ d) の前に酸によっておよび二酸化炭素によって処理されていない。さらに、粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムは、沈降法に従って測定した、0 . 1 から 5 0 μ m の、好ましくは 0 . 1 から 2 5 μ m の、より好ましくは 0 . 1 から 1 5 μ m の、最も好ましくは 0 . 5 から 5 μ m の重量中央粒径 d_{50} 値を有することが好ましい。例えば、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子は、1 . 5 μ m の重量中央粒径 d_{50} 値を有する。

【 0 0 5 9 】

粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子は、窒素および B E T 法を使用して測定した、0 . 5 m^2 / g から 2 5 m^2 / g の、好ましくは 0 . 5 m^2 / g から 1 5 m^2 / g の、より好ましくは 1 m^2 / g から 1 1 m^2 / g の比表面積を有する。例えば、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子は、3 . 5 m^2 / g から 4 m^2 / g の比表面積を有する。または、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子は、1 . 0 m^2 / g から 1 . 5 m^2 / g の比表面積を有する。または、粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子は、1 0 m^2 / g から 1 0 . 5 m^2 / g の比表面積を有する。

【 0 0 6 0 】

好ましい実施形態において、粉碎天然炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子は、0 . 5 m^2 / g から 2 5 m^2 / g の範囲内の比表面積および 0 . 1 から 5 0 μ m の範囲内の重量中央粒径 d_{50} 値を有する。より好ましくは、比表面積は 0 . 5 m^2 / g から 1 5 m^2 / g の範囲内であり、重量中央粒径 d_{50} 値は 0 . 1 から 2 5 μ m の

10

20

30

40

50

範囲内である。なおより好ましくは、比表面積は $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、重量中央粒径は 0.1 から $15 \mu\text{m}$ の範囲内である。最も好ましくは、比表面積は $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $11 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、重量中央粒径 d_{50} 値は 0.5 から $5 \mu\text{m}$ の範囲内である。例えば、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子は、 $3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内の比表面積および $1.5 \mu\text{m}$ の重量中央粒径 d_{50} 値を有する。または、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $10.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内の比表面積および $0.6 \mu\text{m}$ の重量中央粒径 d_{50} を有する。

【0061】

とりわけ好ましい一実施形態において、 $3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内の比表面積および $1.5 \mu\text{m}$ の重量中央粒径 d_{50} 値を有する粉碎炭酸カルシウム粒子が提供される。別のとりわけ好ましい実施形態において、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $10.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内の比表面積および $0.6 \mu\text{m}$ の重量中央粒径 d_{50} 値を有する粉碎炭酸カルシウム粒子が提供される。

10

【0062】

好ましい一実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは粉末の形で提供される。

【0063】

「粉末」という用語は、本発明で使用する場合、粉末の総重量に基づいて、少なくとも90重量%の無機鉱物質の固体鉱物粉末を含み、該粒子は、沈降法に従って測定した、 $50 \mu\text{m}$ 以下の、好ましくは $25 \mu\text{m}$ 未満の、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ 未満の、最も好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ から $5.0 \mu\text{m}$ の間の重量中央粒径 d_{50} 値を有する。

20

【0064】

またはもしくは加えて、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムはスラリーの形で提供される。

【0065】

「スラリー」は、本発明の意味では、不溶性固体および水および場合によりさらなる添加物を含む懸濁物である。スラリーは通常、大量の固体を含有して、スラリーが形成される液体よりも粘性であり、概してより高密度である。当分野では、「分散物」という一般用語は特に、分散物の特定のタイプとして「懸濁物」を含む。

30

【0066】

各寸法の粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウムを得るために、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは、本発明の方法のステップd)による疎水化剤を用いた処理の前に、粉碎工程を施してよい。粉碎ステップは、当業者に公知のいずれの従来の粉碎装置によっても、例えば粉碎ミルによって行うことができる。

【0067】

このような粉碎ステップには、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムを乾燥することが必要なことがあり、これにより粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムを粉末の形で得る。

【0068】

「乾燥した」という用語は、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の総重量に基づいて、 0.5 重量%未満の、好ましくは 0.2 重量%未満の、より好ましくは 0.1 重量%未満の総表面含水率を有する粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子を指す。

40

【0069】

ステップc)：疎水化剤の提供

本発明の方法のステップc)により、5から24個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸から選択される疎水化剤が提供される。

【0070】

脂肪族カルボン酸は、本発明の意味では、1つ以上の直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和およ

50

びノまたは脂環式カルボン酸から選択されてよい。好ましくは、脂肪族カルボン酸はモノカルボン酸であり、即ち脂肪族カルボン酸は、単一のカルボキシル基が存在することを特徴とする。前記カルボキシル基は、炭素骨格の端部に位置する。

【0071】

好ましい一実施形態において、疎水化剤は飽和非分枝カルボン酸から選択され、即ち疎水化剤は、好ましくはペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸、ベヘン酸、トリイコシル酸、リグノセリン酸およびこれらの混合物から成るカルボン酸の群より選択される。

10

【0072】

さらに好ましい実施形態において、疎水化剤は、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸およびこれらの混合物から成る群より選択される。好ましくは、疎水化剤は、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびこれらの混合物から成る群より選択される。

【0073】

とりわけ好ましい実施形態において、疎水化剤はステアリン酸である。

【0074】

好ましい一実施形態において、疎水化剤は、5から24個の間の炭素原子を有する少なくとも2つの脂肪族カルボン酸の混合物を含む。好ましくは、5から24個の間の炭素原子を有する2つのカルボン酸の混合物が提供され、ただし一方の脂肪族カルボン酸はステアリン酸である。

20

【0075】

なおより好ましい実施形態において、一方の脂肪族カルボン酸は酸からであり、他方の脂肪族カルボン酸は、オクタン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、アラキジン酸、ベヘン酸およびリグノセリン酸から成る群より選択される。

【0076】

本発明に係る疎水化剤が5から24個の間の炭素原子を有する2つの脂肪族カルボン酸の混合物を含む場合、ステアリン酸と第2の脂肪族カルボン酸のモル比は、99：1から1：99、より好ましくは50：1から1：50、なおより好ましくは25：1から1：25、最も好ましくは10：1から1：10である。本発明のとりわけ好ましい一実施形態において、ステアリン酸と第2の脂肪族カルボン酸のモル比は、90：1から1：1、より好ましくは90：1から10：1、最も好ましくは90：1から50：1である。別の好ましい実施形態において、ステアリン酸と第2の脂肪族カルボン酸のモル比は1：1である。

30

【0077】

本発明に係る疎水化剤が5から24個の間の炭素原子を有する2つの脂肪族カルボン酸の混合物を含む場合、疎水化剤は、好ましくはステアリン酸とミリスチン酸の混合物を含む。さらなる好ましい実施形態において、疎水化剤は、ステアリン酸とパルミチン酸の混合物を含む。また別の好ましい実施形態において、疎水化剤は、ステアリン酸とアラキジン酸の混合物を含む。なお別の好ましい実施形態において、疎水化剤は、ステアリン酸とベヘン酸の混合物を含む。さらなる好ましい実施形態において、疎水化剤は、ステアリン酸とリグノセリン酸の混合物を含む。また別の好ましい実施形態において、疎水化剤は、ステアリン酸とオクタン酸の混合物を含む。

40

【0078】

疎水化剤は、好ましくは各脂肪族カルボン酸のフレークの形で提供される。加えてもしくはまたは、疎水化剤は溶媒中にて提供され、即ち疎水化剤は溶解状態にある。「溶解状態」とは、本発明の意味では、疎水化剤および溶媒が均質相を形成している状態として定義される。

【0079】

50

好ましくは、溶媒は、アルコール、ケトン、カルボキシエーテル、エーテル、アルカンまたはアリール化合物の群より選ばれる。溶媒は、好ましくは - 90 から 0 の間の融点を有する。例えば、エタノール、アセトンまたはトルエンを選ぶことができる。

【 0 0 8 0 】

好ましい一実施形態において、疎水化剤は、各脂肪族カルボン酸の液体または溶融状態で提供され、即ち脂肪族カルボン酸が室温にて固体である場合、疎水化剤は、脂肪族カルボン酸の液体形が得られるような温度まで加熱される。好ましくは、疎水化剤は、少なくとも 50 の、好ましくは少なくとも 75 の、より好ましくは 50 から 120 の、最も好ましくは 70 から 100 の温度まで加熱される。例えば、疎水化剤は 80 の温度まで加熱される。

10

【 0 0 8 1 】

ステップ d) : 粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムと疎水化剤との接触

本発明の方法のステップ d) により、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化粉碎炭酸カルシウムを得るために、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムはステップ c) の疎水化剤と接触される。

【 0 0 8 2 】

本発明の方法において、粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムの疎水化剤との接触は、好ましくは粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムを疎水化剤と混合することによって行われる。「混合」は、本発明の意味において、当業者に公知のいずれの従来の混合工程によっても行うことができる。好ましくは、混合は、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウム粒子および / または沈降炭酸カルシウム粒子をステップ c) の疎水化剤と均一に接触させるために、連続攪拌下で行われる。

20

【 0 0 8 3 】

好ましい一実施形態において、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / もしくは沈降炭酸カルシウムまたはステップ c) の疎水化剤のどちらかが溶媒中で提供されて、ステップ d) の接触が行われる。即ち、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / もしくは沈降炭酸カルシウムがスラリーの形で提供されるか、またはステップ c) の疎水化剤が溶媒中に溶解されるかのどちらかである。例えば、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムがスラリーの形で提供される場合、ステップ c) の疎水化剤はフレークの形で提供されるか、またはステップ c) の疎水化剤は液体もしくは溶融状態で提供される。または、ステップ c) の疎水化剤が溶媒中で提供される場合、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムは粉末の形で提供される。

30

【 0 0 8 4 】

好ましい一実施形態において、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムはスラリーの形で提供され、ステップ c) の疎水化剤は溶融状態で提供される。好ましい一実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムのスラリーは予熱される。

【 0 0 8 5 】

別の好ましい実施形態において、ステップ d) の接触は、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムとステップ c) の疎水化剤の両方を (i) 乾燥状態でまたは (i i) 溶媒中でのどちらかで接触させることによって行うことができる。

40

【 0 0 8 6 】

例えば、ステップ d) の接触を溶媒中で行う場合、次にステップ c) の疎水化剤を溶媒中で溶解状態にする必要があるが、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムはスラリー形で提供される。好ましい一実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムのスラリーは予熱される。

【 0 0 8 7 】

または、ステップ d) の接触は、ステップ b) の粉碎炭酸カルシウムおよび / または沈降炭酸カルシウムならびにステップ c) の疎水化剤を乾燥状態で接触することによって行

50

われる。例えば、ステップb)の粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムが粉末の形で提供され、ステップc)の疎水化剤がフレークの形で提供され、またはステップc)の疎水化剤が液体もしくは溶融状態で提供される、ステップd)の接触が行われる。好ましい一実施形態において、ステップb)の粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは粉末の形で提供され、ステップc)の疎水化剤は溶融状態で提供される。

【0088】

本工程の好ましい一実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムと疎水化剤との接触は、疎水化剤が液体または溶融状態となるように高温にて行われる。

10

【0089】

「液体」または「溶融状態」は、本発明の意味では、疎水化剤が完全に液体である、言い換えれば完全に溶融している状態として定義される。溶融現象はエネルギーの印加時に一定温度にて起きるが、温度と動的走査熱量測定(Dynamic Scanning Calorimetry)(DSC)(DIN 51005:1983-11)によって得られたエネルギー入力をプロットした曲線で観察されるように、物質は、温度が上昇を開始したときの溶融後の時点で溶融しているとされる。

【0090】

好ましくは、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、少なくとも50の、好ましくは少なくとも75の、より好ましくは50から120の間の、最も好ましくは70から100の間の温度にて接触される。好ましい実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に80の温度にて接触される。とりわけ好ましい実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に一定温度にて接触される。

20

【0091】

例えば、ステアリン酸を疎水化剤として使用する場合、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、好ましくは少なくとも70の温度にて、より好ましくは80の温度にて接触される。オクタン酸またはミリスチン酸が疎水化剤として使用される場合、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、好ましくは少なくとも55の温度にて、より好ましくは65の温度にて接触される。パルミチン酸が疎水化剤として使用される場合、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、好ましくは少なくとも65の温度にて、より好ましくは75の温度にて接触される。アラキジン酸が疎水化剤として使用される場合、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、好ましくは少なくとも75の温度にて、より好ましくは85の温度にて接触される。ベヘン酸が疎水化剤として使用される場合、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、好ましくは少なくとも80の温度にて、より好ましくは90の温度にて接触される。リグノセリン酸が疎水化剤として使用する場合、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは疎水化剤に、好ましくは少なくとも85の温度にて、より好ましくは95の温度にて接触される。

30

40

【0092】

好ましい一実施形態において、疎水化粉碎炭酸カルシウムは、粉碎炭酸カルシウムをステアリン酸と80の温度にて接触させることによって調製される。

【0093】

別の好ましい実施形態において、疎水化沈降炭酸カルシウムは、沈降炭酸カルシウムをステアリン酸と80の温度にて接触させることによって調製される。

【0094】

さらなる好ましい実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムは予熱され、即ち、粒子中またはスラリー中に熱を均一に分布させるために、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの粉末またはスラリーは高温にて十分

50

な期間にわたって攪拌される。

【0095】

好ましくは、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の予熱は、高温での攪拌下で行われる。好ましい一実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの予熱は、少なくとも50の、好ましくは少なくとも75の、より好ましくは50から120の間の、最も好ましくは70から100の間の一定温度での連続攪拌下で行われる。さらなる好ましい実施形態において、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの予熱は、80の一定温度での連続攪拌下で行われる。

【0096】

粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムが予熱される場合、予熱は好ましくは少なくとも30秒の、より好ましくは少なくとも90秒の、最も好ましくは少なくとも120秒の期間にわたって行われる。好ましい実施形態において、予熱は、1分から5分の間の、好ましくは1分から4分の間の、最も好ましくは2分から3分の間の期間にわたって、例えば2.5分にわたって行われる。例えば、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの予熱は、80の一定温度での連続攪拌下で2.5分の期間にわたって行われる。

【0097】

疎水化剤が粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムに添加された後に、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の表面に疎水化剤を均一に分布させるために、疎水化剤および粉碎炭酸カルシウムならびに/または沈降炭酸カルシウムの配合物が好ましくは高温にて十分な期間にわたって混合することによって接触される。好ましい一実施形態において、疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物は、少なくとも50の、好ましくは少なくとも75の、より好ましくは50から120の間の、最も好ましくは70から100の間の温度にて混合される。例えば、疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物は80の温度にて混合される。

【0098】

高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合は、好ましくは少なくとも1分の、より好ましくは少なくとも2分の、最も好ましくは少なくとも4分の期間にわたって行われる。

【0099】

高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合は、1回またはこれ以上のインターバル中に行われる。「1回のインターバル」という用語は、本明細書で使用される場合、高温での所定の期間にわたる配合物の連続混合を指す。「これ以上のインターバル」という用語は、高温での、混合が少なくとも1回中断される所定の期間にわたる配合物の不連続な混合を指す。

【0100】

好ましい一実施形態において、高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合は、1回のインターバル中に行われる。例えば、疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物は、1分から10分の間の、好ましくは2分から8分の間の、最も好ましくは4分から6分の間の、例えば5分の期間にわたって連続的に混合される。例えば、疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の接触は、80の温度での連続混合下で5分にわたって行われる。

【0101】

高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合が1回を超えるインターバルで行われる場合、混合は、好ましくは2回のインターバル中に行われる。好ましい一実施形態において、高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合は、2回の等しいインタ

10

20

30

40

50

ーバルで行われ、例えばインターバルはほぼ等しい時間である。例えば、各インターバルが1分から5分の間の、好ましくは1分から4分の間の、最も好ましくは2分から3分の間の、例えば2.5分の等しい長さを有する、高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合が行われる。

【0102】

別の好ましい実施形態において、高温での疎水化剤および粉碎炭酸カルシウムの配合物の混合は、2回の等しくないインターバルで行われ、即ちインターバルの時間は等しくない。例えば、各インターバルが1分から5分の間の、好ましくは1分から4分の間の、最も好ましくは2分から3分の間の長さを有する、高温での疎水化剤ならびに粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの配合物の混合が行われる。

10

【0103】

疎水化度(X)は、疎水化剤および疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆された利用可能な比表面積のパーセンテージによって調整することができる。疎水化度(X)は、以下の式1を用いて計算することができる:

$$X = m_{E \times P} / (M_{F \ A} * A_s * n_A) \quad [1]$$

式中

X: 疎水化度

$m_{E \times P}$: 150 から 400 の間の TGA における実験的質量損失

$M_{F \ A}$: カルボン酸の分子量

A_s : 粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の比表面積

n_A : 粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウムの 1 m^2 を被覆するために必要なカルボン酸分子。通常、カルボン酸では $6 \mu\text{mol} * \text{m}^{-2}$ 。

20

【0104】

好ましくは、疎水化度は、合理的な攪拌度の下で、処理される水性媒体中の疎水化粉碎炭酸カルシウム粒子および/または疎水化沈降炭酸カルシウム粒子の懸濁物の形成をなお可能にする値に調整される。疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの水面への浮上は、合理的な攪拌度の下でも避けるべきである。

【0105】

「反応生成物」という用語は、本発明の意味では、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムを5から24個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸から選択される疎水化剤と接触させることによって通例得られる生成物を指す。前記反応生成物は、好ましくは、適用された疎水化剤と粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの表面に位置する分子との間で形成される。

30

【0106】

特に、ステップd)で得た粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の比表面積の20%未満が、疎水化剤および疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている。好ましい実施形態において、ステップd)で得た粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の10%から19%の間の比表面積が、好ましくは13%から17%の間の比表面積が、疎水化剤および疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている。例えば、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の15%の比表面積が疎水化剤および疎水化剤の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている。とりわけ好ましい実施形態において、粉碎炭酸カルシウム粒子および/または沈降炭酸カルシウム粒子の15%の比表面積がステアリン酸およびステアリン酸の反応生成物より成るコーティングによって被覆されている。

40

【0107】

このように得た疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムは、製紙またはパルプ化工程で発生する水性媒体のピッチを低減するために、本出願の方法のステップe)で好都合に実現され得る。

【0108】

50

ステップ e) : 水性媒体と疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムとの接触

本発明の方法のステップ e) により、ステップ a) で提供されたピッチ含有水性媒体を、ステップ d) で得た疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムを接触させる。

【0109】

本発明の方法において、当業者に公知のいずれの従来の供給手段によっても、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムをピッチ含有水性媒体と接触させることができる。

【0110】

疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムは、処理される水性媒体にいずれの適切な形でも、例えば細粒もしくは粉末の形またはケーキの形で添加することができる。好ましくは、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムは、粉末形および / または細粒の形である。好ましい実施形態において、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムは、処理される水性媒体に接触させる前に粉末形である。または、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムを精製される水性媒体に水性懸濁物として、例えばスラリーの形で添加することができる。

【0111】

「懸濁物」は、本発明の意味では、不溶性固体、即ち疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムおよび水ならびに場合によりさらなる添加剤を含む。懸濁物は通常、大量の固体を含有して、懸濁物が形成される液体よりも粘性であり、概してより高密度である。当分野では、「分散物」という一般用語は特に、分散物の特定のタイプとして「懸濁物」を含む。

【0112】

本発明の好ましい一方法において、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムは、処理される水性媒体に接触させる前に水に懸濁される。好ましくは、このような懸濁物は、懸濁物の重量に基づいて、1重量%から80重量%の、より好ましくは3重量%から60重量%の、なおより好ましくは5重量%から40重量%の範囲内の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムの含有率を有する。

【0113】

疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムは、場合により分散剤によってさらに安定化させて、懸濁物中に維持することができる。当業者に公知の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。

【0114】

本発明の文脈では、例えば疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムを含むケーキまたは層の形の固定相を提供することも可能であり、水性媒体は前記固定相を通過する。代替的实施形態において、精製される水性媒体は、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムならびに場合によりタルクを含み、該液体が重力により、および / または真空下で、および / または圧力下で通過するときに、サイズ排除によりフィルタ表面上に不純物を維持することができる透過性フィルタを通過する。この工程を「表面濾過」と呼ぶ。

【0115】

深濾過として公知の別の好ましい技法において、様々な直径および構成の蛇行経路を幾つか含む濾過助剤は、不純物を前記経路内に存在する疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび / または疎水化沈降炭酸カルシウムに吸着する分子力および / もしくは電気力によって不純物を保持し、ならびに / または不純物粒子が大きすぎて総フィルタ厚を通過できない場合には、サイズ排除によって不純物粒子を保持する。

【0116】

10

20

30

40

50

好ましくは、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムをピッチ含有水性媒体中に、例えば攪拌手段によって懸濁させる。疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの量は、吸着されるピッチまたはピッチ種の種類によって変わる。好ましくは、オープン(100)乾燥繊維の重量に基づいて、0.05から25重量%の、より好ましくは0.25から10重量%の、最も好ましくは0.5から2重量%の量が添加される。または、水性媒体処理に使用される疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの量は、処理される水性媒体の総重量に基づいて、0.05から20重量%の、より好ましくは0.5から10重量%の、なおより好ましくは0.1から5重量%である。

【0117】

10

好ましい実施形態において、ピッチ含有水性媒体のpHは、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの添加前に、6.0を超える、より好ましくは6.5を超える、なおより好ましくは7.0を超える値まで調整される。

【0118】

好ましい実施形態において、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムに加えてタルクがピッチ含有水性媒体に添加される。

【0119】

本発明で有用なタルクは、いずれかの市販のタルク、例えばソトカモ(フィンランド)、スリースプリングス(オーストラリア)、海城(中国)、アルプス(ドイツ)、フィレンツェ(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)、トランスヴァール(南アフリカ)、アパラチア山脈、カリフォルニア、バーモントおよびテキサス(米国)産のタルクである。

20

【0120】

粗タルクの産地に応じて、タルク中に複数の不純物、例えばクロライト、ドロマイトおよびマグネサイト、角閃石、黒雲母、カンラン石、輝石、石英および蛇紋石が含有される場合がある。

【0121】

本発明の使用に好ましいのは、90重量%を超える、例えば95重量%を超えるまたは97重量%を超えるおよび最大100重量%を超える純タルク含有率を有するタルクである。

30

【0122】

本発明で使用するタルク粒子は、沈降法に従って測定した0.1から50 μm の、例えば0.2から40 μm の、好ましくは0.3から30 μm の、より好ましくは0.4から20 μm の、特に0.5から10 μm の範囲の、例えば1.4または7 μm の重量中央粒径 d_{50} を有していてもよい。

【0123】

窒素およびBETを使用して測定したタルクの比表面積は、3から100 m^2/g の間の、好ましくは7 m^2/g から80 m^2/g の間の、より好ましくは9 m^2/g から60 m^2/g の間の、例えば51 m^2/g の、とりわけ10から50 m^2/g の間であることができる。

40

【0124】

タルクは粉末形で使用され得る。代案として、タルクは場合により分散剤によりさらに安定化されて、懸濁物中に維持されることができる。当業者に公知の従来の分散剤を使用することができる。分散剤はアニオン性またはカチオン性であることができる。

【0125】

好ましくは、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムならびにタルクは、処理されるピッチ含有水性媒体と接触させる前に、好ましくは粉末形で混合される。配合は、当業者に公知のいずれの従来手段によっても行うことができる。

【0126】

または、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムならびに

50

タルクは個別のステップでピッチ含有水性媒体に添加されることができる。

【0127】

好ましくは、タルクは疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムと共にピッチ含有水性媒体中に、例えば攪拌手段によって懸濁される。タルクの量は、吸着されるピッチまたは汚染物質種の種類によって変わる。好ましくは、オープン(100)乾燥繊維の重量に基づいて、0.05から25重量%の、より好ましくは0.25から10重量%の、最も好ましくは0.5から2重量%の量が添加される。または、水性媒体処理に使用されるタルクの量は、処理されるピッチ含有水性媒体の総重量に基づいて、0.05から20重量%、より好ましくは0.5から10重量%、なおより好ましくは0.1から5重量%である。

10

【0128】

吸着が完了した後、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム、ピッチおよび場合によりタルクの複合体は、当業者に公知の従来の分離手段、例えば沈降および濾過によって、水性媒体から分離され得る。

【0129】

本方法のステップe)で得た水性媒体は、同じ方法によって、しかし水性媒体を疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムと接触させずに得た対応する水性媒体中に含有されているピッチの量よりも少ない量で、ピッチを含有する。好ましい一実施形態において、本方法のステップe)で得た水性媒体は、同じ方法によって、しかし水性媒体を疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムと接触させずに得た対応する水性媒体中に含有されているピッチの量よりも少ない量で、コロイド状ピッチを含有する。

20

【0130】

好ましくは、ステップe)で得た水性媒体は、ステップa)で提供されたピッチ含有水性媒体よりも、少なくとも20重量%、より好ましくは少なくとも50重量%、最も好ましくは少なくとも75重量%低減された量のピッチを含有する。

【0131】

本発明のさらなる態様により、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム、ピッチならびに場合によりタルクを含む複合材料が提供される。疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウム、ピッチ、タルクおよびこれらの好ましい実施形態の定義に関して、方法のステップa)、b)、c)、d)およびe)を論じる場合に、上で提供した記載が参照される。

30

【0132】

本発明の疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムは、製紙環境においてピッチ種をただちに吸着することが示されている。特に、本発明の方法によって得た水性媒体は、かなり低減された量のピッチまたはピッチ種、例えばコロイド状ピッチを含有することを特徴とする。これらの水性媒体から製造された紙は、最終の製品に生成する斑点がより少ないことを特徴とする。別の利点として、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムによって、製紙装置にてデポジットが形成される傾向が低下する。

40

【0133】

上で定義したような製紙またはパルプ化方法で発生する水性媒体中のピッチの低減における疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの非常に良好な結果を鑑みて、本発明のさらなる態様は、水性媒体中のピッチの量を低減する、水性媒体中での疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムの使用である。本発明の別の態様により、粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの10%から19%の間の比表面積が、5から24個の間の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸および該脂肪族カルボン酸の反応生成物より成るコーティングによって被覆されていることを特徴とする、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または疎水化沈降炭酸カルシウムが提供される。疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムおよびこれ

50

らの好ましい実施形態に関して、方法のステップ b)、c)、d) および e) を論じる場合に、上で提供した記載が参照される。

【0134】

以下の図、実施例および試験により本発明が例証されるが、例示された実施形態に本発明が限定されるものではない。下の実施例は、本発明に係る製紙またはパルプ化方法で発生する水性媒体中のピッチを低減する、疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/または沈降炭酸カルシウムの有効性を示す。

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図1】TMP濾液の鉍物処理後の正規化濁度を示す。100%は349NTUに相当する。 10

【図2】TMP濾液の鉍物処理後の正規化化学的酸素要求量(COD)を示す。100%は3644mg O₂/dm³に相当する。

【図3】吸着後の鉍物の熱重量分析を示す。重量損失率を200から1000の間で記録して、対応する鉍物粉末の重量損失によって補正する。

【図4】ステアリン酸による鉍物粉末の表面被覆度に対して、鉍物粉末を用いた吸着実験後のTMP濾液の正規化化学的酸素要求量(COD)値、重量測定および濁度を示す。

【図5】ステアリン酸による鉍物粉末の表面被覆度に対して、吸着実験後の鉍物相の熱重量分析を示す。(TMP濾液への添加前の)開始鉍物粉末の重量損失が引かれている(正味損失)。 20

【図6】高表面積(HSA)タルク試料も含めて、試験した鉍物粉末の疎水性を、該鉍物粉末のステアリン酸被覆度X_{S.A.}の範囲と共に示す。線の右側の面積が大きいほど疎水性が大きい。影付きの範囲は、タルクの場合を反映している。

【図7】未処理OMC-1、処理済み(15%表面被覆度)粉碎炭酸カルシウム(GCC)およびHSA-タルクの濁度データに基づいた吸着等温線を示す。

【図8】吸着前後のTMP濾液4の石油エーテル抽出物含有量を示す。抽出物は：脂肪酸、樹脂酸、リグナン、ステロール、ステリルエステル、トリグリセリドおよび不明な画分の群に分けられている。

【図9】吸着前後のTMP濾液中の抽出物群の相対組成を示す。

【図10】吸着前後のTMP濾液中の炭水化物酸溶解性および酸不溶性含有量を示す。 30

【実施例】

【0136】

材料および方法

1. ピッチ含有パルプ

70%のトウヒより成り、残りはモミおよび少量のマツで構成されている未漂白TMPを使用して、4つの独立した試験が提供される。これらのTMP試料をスイスの製紙工場から収集した。工場は、工場のTMPプラントにおいて100%淡水を使用している。漂白ステップの前に、新しい湿潤パルプを90の温度でスクリーンの「合格」という表示により得た。TMPを一晩放置して室温(rt)まで冷却した。TMPを孔径2μmのフィルタ(濾紙、円形602EH)で濾過した。濾液を光学顕微鏡(オリンパスAX-70)によって、繊維や小繊維がないことを点検した。吸着実験を濾過直後に行った。濾液のpHは通常、6.0から7.0の間であった。pHを0.1M水酸化ナトリウムによってpH7.0から7.5に調整した。 40

【0137】

木材樹脂液滴のコロイド安定性を定量するために、電気泳動易動度のpH滴定を行った。これは0.1M塩酸溶液および0.1M水酸化ナトリウム溶液を使用して、マルバーンゼータサイザーで行った。加えて、全電気化学的電荷は、Mutek(PDC-03)製の流動電流検出器(SCD)を使用して、TMP濾液を0.0025Mポリ-DADMAC[ポリ-(アリルジメチル-アンモニウムクロリド)]によって滴定して決定した。加えて、イオン含量をダイオネクスDX 120イオンクロマトグラフでのイオンクロマトグ 50

ラフィーによって定量した。

【0138】

pH調整後に、TMP濾液は、それぞれ200cm³のTMP濾液を含有するガラス瓶に分配した。所望の量および種類の鉱物を、粉末または水への分散物のどちらかとして添加した。大半の場合で鉱物使用量は10g/dm³であり、等温線の場合は、鉱物使用量は2.5から50.0g/dm³の間で変動した。1つの試験列のすべての試料に、同じ量の水(通常18cm³)を添加した。瓶には磁気攪拌棒を取り付け、気密蓋を閉じて磁気攪拌器で2時間攪拌した。2時間後、磁気攪拌棒を取り外し、実験混合物を15分間2600gにて遠心分離した(IG Instruments製のJouan C 312)。

2相：液体上相および沈降鉱物含有下相を収集した。未処理TMP濾液の遠心分離により、沈降物は一切見られなかった。しかし、純鉱物分散物の沈降によって、一部の 경우에는、気泡と共に捕捉された鉱物粒子が見られた。

10

【0139】

液体上相の濁度をノバシーナ155モデルNTM-S濁度プローブによって分析した。粒径は、さらなる処理または希釈を一切行わずに、マルバーンゼータサイザーNSで光子相関分光法によって測定した。化学的酸素要求量(COD)は、Lange CSB LCK 014を使用して、1000から10000mg/dm³の範囲を対象とし、LASA 1/Plusキュベットを用いて測定した。液相100cm³をアルミニウムビーカー内で90にて12時間乾燥させて、残留物を秤量して、重量測定残留物の結果を得た。

20

【0140】

TMP試料の特性を以下の表1にまとめる。示した範囲は、3回の独立した実験の標準偏差に基づいている。

【0141】

【表1】

表1

	TMP 濾液 1	TMP 濾液 2	TMP 濾液 3	TMP 濾液 4
濁度[NTU] ^[1]	349 ± 1	358 ± 1	393 ± 8	497
化学的酸素要求量 [mg/dm ³]	3 644 ± 21	3 944 ± 27	3 140 ± 49	4 350 ± 40
重量測定[g/dm ³]	3.11 ± 0.0005	3.43 ± 0.005	2.84 ± 0.014	3.57
電気化学的電荷(SCD) [μEq/g]	- 2.3	- 1.3	- 1.1	- 0.3
pH	7.0	7.0	7.0	7.2
導電率[μS/cm]	926	1 500	1 140	1 200
Na ⁺ [mM]	9.5	12.9	9.1	9.2
K ⁺ [mM]	1.1	1.1	1.0	1.2
Ca ²⁺ [mM]	1.4	0.9	0.8	1.4
Mg ²⁺ [mM]	0.2	0.2	0.2	0.3
Cl ⁻ [mM]	n.a.	0.7	0.5	0.7
SO ₄ ²⁻ [mM]	n.a.	0.4	0.4	0.4

[1]NTU=比濁分析濁度単位

【0142】

1つの試験装置において、液体上相を木材抽出物含有量および炭水化物含有量についても分析した。木材抽出物含有量は、TMP濾液を石油で抽出することによって決定した(

50

Saltsman et al., 1959, Estimation of tall oil in sulphate black liquor, Tappi, 42 (11), 873)。木材抽出物の群決定のためのGC-FID分析は、OrsaおよびHolmbomの方法に従って行った(Orsa et al., 1994, A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents; J. Pulp. Pap. Sci., 20 (12), 361)。試料は、SCAN-CM 71:09に従って、121の硫酸によってオートクレーブ内で加水分解した。溶解した単糖類は、パルス電流検出器(IC-PAD)に連結されたイオンクロマトグラフを使用して定量した。酸不溶性残留物を重量測定によって決定して、酸溶解性残留物(リグニン)をUV分光法で205nmにて測定し、110dm³/(gcm)の吸光係数を使用して定量した。

10

【0143】

沈降鉱物含有下相は、メトラートレドTGA/STDA 851eでの熱重量分析(TGA)によって分析した。試料を20から1000まで、20/分の加熱速度で加熱した。20から1000の間で重量損失を記録した。

【0144】

2. 鉱物

この研究では、多様な鉱物粉末の試験を行った。一方では、フィンランド産のタルク等級を参照として使用した。1つはモンドミネラルズによる市販のタルク、フィンタルクP05であり、他方のタルク等級は、粉末度、高い縦横比および比表面積の向上を得るために、フィンタルクP05を続いて粉碎および層間剥離することによって得られる。フィンタルクP05をLSA(低表面積)タルクと呼び、層間剥離品質は高表面積(HSA-タルク)タルクと呼ぶ。多様な鉱物粉末の比表面積および粒径を以下の表2に報告する。

20

【0145】

【表2】

表2

名称	省略形	種類	比表面積 [m ² /g]	d ₅₀ / μm (セディグラフ 5120)	電気泳動 易動度/ x 10 ⁻⁸ m ² /(Vs)
フィンタルク P05	LSA-タルク	タルク	8.7	2.4	-3.4
層間剥離 フィンタルク P05	HSA-タルク	タルク	45.0	0.8	-3.9
オミヤカルブ 10	OMC-10	炭酸 カルシウム	1.3	n.a.	n.a.
オミヤカルブ 1	OMC-1	炭酸 カルシウム	3.9	1.5	-1.7
粉碎 オミヤカルブ 1	HSA-GCC	炭酸 カルシウム	10.2	0.6	n.a.

30

40

【0146】

比表面積、粒径(d₅₀)および電気泳動易動度を、調査した鉱物の懸濁物用の媒体としての0.01M NaCl溶液中で決定した。

【0147】

他方、多様な粉碎炭酸カルシウム等級の試験を行った。1つはオミヤカルブ(Omyacarb)10(OMC-10)として、もう1つはオミヤカルブ1(OMC-1)として市販され、第3の品質は、どちらも低表面積粉碎炭酸カルシウムであるOMC-1およびOMC-10と比較して高い表面積の粉碎炭酸カルシウム(HSA-GCC)を得るた

50

めの無化学薬品粉碎によってOMC - 1から製造した。粉碎炭酸カルシウム試料はオミヤより供給され、イタリアのアヴェンツァ産であった。

【0148】

比表面積は、試料を250 にて30分の期間にわたって加熱することによって調整した後に、窒素を使用して、ISO 9277に従うBET吸着モデルに基づくマイクロメトリックス・トライスターでの窒素吸着によって測定した。このような測定の前に、試料をブフナー漏斗で濾過して、脱イオン水ですすぎ、オープン内で90から100 にて一晚乾燥させた。続いて、乾燥ケーキを乳鉢で完全に粉碎して、生じた粉末を恒量に達するまで130 の水分計に置いた。

【0149】

重量中央球相当流体力学的粒径 (d_{50}) を沈降下でマイクロメトリックス・セディグラフ5120によって測定した。沈降法は、重量測定場での沈降挙動の分析である。方法および装置は、当業者に公知であり、充填剤および色素の粒度の決定に一般に使用されている。測定は、0.1重量%の $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中で行う。試料は、高速攪拌機および超音波を使用して分散させた。

【0150】

3. ステアリン酸処理

ステアリン酸は、シグマアルドリッチ製の高純度等級であった。GCC粉末を80 まで加熱したMTIミキサ(型式M3/1.5)に充填した。粉末を3000rpmにて2.5分の期間にわたって攪拌した。ステアリン酸を予熱した粉末に添加した。所定の被覆率を有する生成物を得るために、ステアリン酸の量を上で定義した式1に従って計算した。配合物を再度、3000rpmにて2.5分攪拌した。ミキサを開け、粉末を手動で混合してミキサ内で均一に分散させて、再度閉じて、3000rpmにてさらに2.5分の混合時間で攪拌した。手順全体を通じて、ミキサの温度を80 に維持した。

【0151】

表面被覆度を計算するために、式2を使用した。式中、 m_{SA} は、ステアリン酸によって表面被覆度 S_A でカルサイト1gを処理するために添加する必要があるステアリン酸(SA)の質量である。これは、窒素吸着によって得た鉱物の比表面積 M 、ステアリン酸の分子量 M_{wSA} 、アボガドロ定数 N_A および 0.26nm^2 である、ステアリン酸分子1個により被覆されている表面積 A_{SA} を用いて計算する。

【0152】

【数1】

$$m_{SA} = \frac{\sigma_M \cdot M_{wSA} \cdot X_{SA}}{A_{SA} \cdot N_A} \quad [2]$$

【0153】

4. 半定量的湿潤試験

水およびエタノールの混合物を100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90および0:100の体積比で調製した。これらの混合物の各50cm³を100cm³ビーカーに入れた。問題の粉末約0.5から1.0gを液体の上に慎重に置いた。湿潤挙動を以下の判定に従って、粉末を湿潤させるのに必要な時間によって定量した：

- 0 粉末の即時の湿潤(30秒以内に沈下)
- 0.25 粉末全体が湿潤して5以内
- 0.5 粉末の50%超が湿潤して5分後
- 0.75 粉末の25%未満が湿潤して5分後
- 1 粉末は5分以内に湿潤しない

【0154】

10

20

30

40

50

B . 結果

1 . ステアリン酸による表面被覆度およびピッチ吸着能力

ステアリン酸による表面被覆度の程度およびステアリン酸による表面被覆のピッチ吸着能力を決定するために、複数の試料、即ち O M C - 1 0、O M C - 1 および H S A - G C C を (表面積に基づいて) 3 0 % および 6 0 % ステアリン酸で処理して、ステアリン酸処理の程度をおよび表面積の影響をスクリーニングするための試験を行った。理由の比較のために、未処理粉碎炭酸カルシウムおよび L S A タルクの試験も行った。

【 0 1 5 5 】

使用した T M P 濾液は、試料 1 (2 0 0 9 年 1 1 月に採取) であり、表 1 に上述したように分析した。T M P 濾液 1 中の粒子の電気泳動易動度は、 $- 0 . 5 \times 1 0^{-8} \text{ m}^2 / (\text{V s})$ であることが判明した。E M は、7 - 8 の関連 p H 範囲内では一定のままであった。

10

【 0 1 5 6 】

ステアリン酸によって 6 0 % の面積が被覆された粉碎炭酸カルシウム生成物は T M P 濾液によって湿潤できず、遠心分離後に泡および定義されていない相が生じることが判明した。このため、これらの生成物については結果が得られなかった。3 0 % 表面処理試料によっても、湿潤は問題であった。興味深いことに、実験中に湿潤が改善し、このため T M P 濾液からの表面活性化化合物の吸着が示唆されている。

【 0 1 5 7 】

T M P 濾液の濁度は鉱物添加の結果として、明らかに低下した (図 1 を参照) 。比表面積 (S S A) の低下により、コロイド状材料の除去効率がさらに改善された。3 0 % 表面被覆粉碎炭酸カルシウムの場合、濁度は、O M C - 1 0 によって元の 3 4 9 N T U の 7 7 % まで、O M C - 1 によって 4 1 % まで、H S A - G C C によって 2 1 % まで低下した。ステアリン酸による処理により、コロイド状ピッチ吸着の効率が上昇した。表面処理および表面未処理粉碎炭酸カルシウム生成物のどちらも、5 0 % しか低下させなかった L S A タルクよりもなお効率的に濁度を低下させた。しかし観察された効率は、木材樹脂液滴の凝集工程によっても生じさせることができる。液相における吸着前後の粒径は、わずかに縮小した。

20

【 0 1 5 8 】

液相中の粒径分析は遠心分離中に沈降した凝集体を含まなかったため、C O D (図 2 を参照) または T G A (図 3 を参照) などの他の分析を検討するためにも重要である。C O D 分析によって、やや異なる傾向が示された。他方、O M C - 1 0 の値ならびに脂肪酸処理 H S A - G C C および未処理 H S A - G C C のどちらについても、著しく異なる値は示されなかった。唯一の相違は、逆に濁度に対して、未処理粉碎炭酸カルシウムがより効率的であると思われた O M C - 1 で観察された。これらの正反対の観察結果について考えられる説明は、処理および未処理粉碎炭酸カルシウム粉末に異なる種が吸着されるということであり得る。処理粉碎炭酸カルシウム粉末の場合、吸着可能な化合物は、むしろ濁度に寄与して、このためコロイド状性質であり、未処理粉碎炭酸カルシウム粉末の場合、吸着可能な種はむしろ溶解性性質であり、C O D よりもむしろ濁度に優先的に寄与する。また、タルク粉末は、粉碎炭酸カルシウム粉末とほとんど同じ効率を示す。吸着実験後の鉱物相の分析によって、濁度分析を再度確認した。鉱物表面への吸着量は、比表面積と共に増加した。部分疎水化粉碎炭酸カルシウムは、未変性粉碎炭酸カルシウム、即ち非疎水化および非表面処理粉碎炭酸カルシウムよりもやや多くの物質を吸着した。疎水化および未変性粉碎炭酸カルシウムはどちらも、タルクより多くの物質を吸着した。

30

40

【 0 1 5 9 】

さらに、粉碎炭酸カルシウムによる処理は、p H を 7 . 0 から 7 . 8 まで明らかに上昇させたことが見出された。導電率も $9 2 6 \mu \text{ S} / \text{c m}$ から $9 8 0 \mu \text{ S} / \text{c m}$ まで上昇した。製紙工場の水回路で非常に重要なのは、カルシウムイオン濃度である。カルシウムイオンは、ピッチ凝集の主要な誘因の 1 つとなることがある。該濃度は、 $1 . 4 5 \text{ m M}$ から $1 . 9 0 \text{ m M}$ まで上昇した。タルクの添加は、カルシウムイオン濃度に影響がなかった。

50

【 0 1 6 0 】

従って、粉碎炭酸カルシウム表面のステアリン酸による処理は、ピッチ吸着には有益であるが、ステアリン酸による過剰な表面処理により湿潤の問題が生じることがある。

【 0 1 6 1 】

2. ステアリン酸による表面被覆度の程度

ステアリン酸表面処理の量を 0 から 30 % の表面被覆度 s_A で最適化することを試みた。この最適化に OMC - 1 を使用した。再度、TMP 濾液 1 を使用した。元の TMP 濾液の電気泳動易動度 (EM) は $-0.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 / (\text{Vs})$ であり、EM の劇的な変化は本試験の関連 pH 範囲 (7 - 8) では観察されなかった。

【 0 1 6 2 】

試験の間にすでに、ステアリン酸による表面被覆度が高いほど、TMP 濾液中への粉末の浸漬が困難であり、結果として泡状層が形成されることが観察されていた。この未定義の相は、濁度測定値に明らかに影響を及ぼした (図 4 を参照)。濁度低下の最適条件は、15 % の表面被覆度にて得られた。COD および重量測定から、処理の程度の相違を区別することはできなかった。熱重量測定 (図 5 を参照) によっても、最適使用量は約 15 % であることが示された。最後に、半定量的疎水性試験 (図 6 を参照) によって、表面被覆度が約 15 % の試料はタルクに匹敵する疎水性を有することが示された。

【 0 1 6 3 】

3. 吸着等温線

さらなる研究を行うために、比表面積が $3.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、ステアリン酸による表面被覆度が約 15 % の OMC - 1 生成物を使用した。

【 0 1 6 4 】

ステアリン酸処理吸着の効果を実量するために、未処理 OMC - 1 およびステアリン酸による表面被覆度が約 15 % の OMC - 1 の等温線を記録した。比較として、高表面積タルク (HSA タルク) も含めた。等温線を 24 °C にて記録した。この作業のために、 $-0.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 / (\text{Vs})$ の粒子の電気泳動易動度を与える TMP 濾液 3 を使用した。7 - 8 の関連 pH 範囲以内では、EM はごくわずかしが変化しなかった。吸着実験前の TMP 濾液の分析を上表 1 に示す。

【 0 1 6 5 】

吸着等温線は、平衡に達した鉱物相への添加量 ($c_{e,q}^{\text{turb}}$) を、濁度によって決定した液相中の平衡濃度 ($c_{e,q}^{\text{turb}}$) に対して示し、即ちこの場合、濁度は、コロイドの平衡濃度に関する情報を含むパラメータであった。鉱物に対して「濁度」を発生する種の添加量は、以下の式 3 を用いて、液相の平衡濃度 ($c_{e,q}^{\text{turb}}$) を吸着前の初期濁度 (c_0^{turb}) から引くことによって計算した。

【 0 1 6 6 】

【数 2】

$$\Gamma_{\text{eq}}^{\text{turb}} = \frac{c_0^{\text{turb}} - c_{\text{eq}}^{\text{turb}}}{m_M} \quad [3]$$

【 0 1 6 7 】

ラングミュア吸着等温線を以下の式 4 によって示す。 c_{eq} は、平衡状態にある吸着剤 (鉱物) に対する吸着質の添加量である。 $c_{e,q}$ は、平衡状態にある吸着質のバルク濃度である。ラングミュア定数 (K_L) によって、未処理粉碎炭酸カルシウム粉末は、コロイド状物質に対して、部分疎水化 ($0.013 (\text{NTU})^{-1}$) よりも高い親和性 ($0.025 (\text{NTU})^{-1}$) を有することを示した (表 3 を参照)。HSA - タルク等級は、最低の親和性 ($0.007 (\text{NTU})^{-1}$) を最低の K_L と共に示した。最大添加量 (c_{max}) は、以下の表 3 および図 7 から集約できるように、未処理 ($25 \text{ NTU} / \text{g}$) から処理

10

20

30

40

50

(37 NTU / g) OMC - 1 まで上昇する。

【 0 1 6 8 】

【 数 3 】

$$\Gamma = \frac{c_{eq} \cdot K_L \cdot \Gamma_{max}}{1 + c_{eq} \cdot K_L} \quad [4]$$

【 0 1 6 9 】

10

【 表 3 】

表 3

鉱物	パラメータ	95%信頼限界		
未処理	K_L [(NTU) ⁻¹]	0.025	0.019	0.032
	Γ_{max} [NTU/g]	24.9	23.0	26.0
処理	K_L [(NTU) ⁻¹]	0.013	0.009	0.018
	Γ_{max} [NTU/g]	37.1	32.9	41.4
HSA タルク	K_L [(NTU) ⁻¹]	0.007	0.003	0.011
	Γ_{max} [NTU/g]	212.4	127.0	252.2

20

【 0 1 7 0 】

吸着等温線パラメータは、Table Curve (登録商標) 2Dによって行った、ラングミュア式(式4)への非線形最小二乗(NLLS)フィッティングに基づいている。

【 0 1 7 1 】

フィッティングを行ったパラメータ K_L および Γ_{max} の差は有意である。わずか約4 m²/gを有するOMC-1の比表面積に対して、HSAタルクの高い比表面積(45 m²/g)の結果として、タルクに対するコロイド状粒子の最大添加量(212 NTU/g)は、比例的により多かった。

30

【 0 1 7 2 】

4. 化学分析

化学分析および凝集試験のために、元のpH7.2にて 0.6×10^{-8} m²/(Vs)の粒子の電気泳動易動度を有するTMP濾液4を収集した。再度、EMは、7-8の関連pH範囲にて安定であった。TMP濾液4の特性を上表1に挙げる。

【 0 1 7 3 】

吸着等温線の関連領域を被覆とするために、異なる量の鉱物をTMP濾液に添加した。HSA-タルクの場合、溶解およびコロイド状物質が過剰にある領域に相当するように0.4 g/dm³のタルク使用量を、タルク表面が過剰に利用できる領域に相当するように4 g/dm³のタルク使用量を提供した。粉碎炭酸カルシウム粉末の比表面積ははるかに小さかったため(上の表2を参照)、鉱物の添加量を8から40 g/dm³に増加させた。

40

【 0 1 7 4 】

TMP濾液4の石油エーテル抽出物含有量は、以下の表4および図8に概略を示すように、142 mg/dm³であった。表4には、さらに後述するように、TMP濾液4の炭水化物含有量、酸溶解性(リグニン)含有量および酸不溶性含有量をさらにまとめる。

【 0 1 7 5 】

【表 4】

表 4

種類	量/ mg/dm ³
<u>抽出物</u>	
脂肪酸	9.1
樹脂酸	32
リグナン	3.5
ステロール	2.9
ステリルエステル	26
トリグリセリド	63
不明	<u>5.1</u>
合計:	<u>142</u>
炭水化物	1 052
酸溶解性物(リグニン)	527
酸不溶性物	<u>403</u>
合計:	<u>1 982</u>

10

【 0 1 7 6 】

20

TMP 濾液 4 の石油エーテル抽出物含有量は、TMP 濾液中の全物質のおよそ 4 % である。抽出物の主要な構成成分は、トリグリセリド (44 %、トリアシルグリセリド) であり、これに樹脂酸 (23 %) およびステリルエステル (18 %) が続く。遊離脂肪酸 (6 %)、リグナン (2 %) およびステロール (2 %) は、むしろわずかな率であった。残りの 5 % は、起源が不明である。図 5 から推測できるように、 0.4 g/dm^3 HSA-タルクの添加によって抽出物含有量が 12 mg/dm^3 まで低下して、 4 g/dm^3 の添加により 32 mg/dm^3 の抽出物含有量が生じた。抽出物群の比は、どちらの場合でも影響されなかった (図 9 を参照)。 8 g/dm^3 OMC-1 の使用量によって、抽出物含有量が 107 mg/dm^3 まで、および 40 g/dm^3 から 28 mg/dm^3 までそれぞれ減少した。抽出物群の比は、少ない鉍物使用量によって影響されなかったが、多い鉍物使用量では強く影響された。同様の状況が疎水化 OMC-1 (OMC-1「処理」) で観察された。より少ない鉍物使用量によって 73 mg/dm^3 の、より多い鉍物使用量によって 23 mg/dm^3 の抽出物の残留量がそれぞれもたらされた。

30

【 0 1 7 7 】

加えて、TMP 濾液の水溶性部分についても分析した。この分析は、3つの画分に分けられる i) 炭水化物、ii) 酸溶解性物 (リグニン) および iii) 酸不溶性物 (木材樹脂、塩など)。この点において、酸溶解性画分中のリグニンのみが UV 分光法で 280 nm に吸収極大を有することが利用される。ゆえに、UV スペクトルを測定することによって、酸溶解性画分中に含有されている溶解性リグニンを決定することができる。元の TMP 濾液 4 は、 1052 mg/dm^3 の炭水化物、 527 mg/dm^3 の酸溶解性物 (リグニン) および 403 mg/dm^3 の酸不溶性物質を含有している (図 10、表 4 を参照)。タルク処理中の炭水化物含有量は、低タルク使用量ではごくわずかに減少したが (1034 mg/dm^3)、高タルク使用量 (696 mg/dm^3) では炭水化物含有量が大きく減少した。未処理 OMC-1 は、ごくわずかな率の炭水化物しか吸着しなかった。少ない使用量では 1024 mg/dm^3 が、高 OMC-1 使用量では 952 mg/dm^3 がそれぞれ測定された。また、疎水化 OMC-1 は非常にわずかな量を吸着した。どちらの鉍物使用量でも、炭水化物含有量はおよそ 980 mg/dm^3 であった。酸溶解物 (リグニン) 画分の場合、 4 g/dm^3 の HSA-タルクを除いて、鉍物処理後の低下は 3 % 未満であった。この場合、残存リグニン含有量は 396 mg/dm^3 であった。酸不溶性画分は最終的に、抽出物の減少に対して比例的に変化した。

40

50

【 0 1 7 8 】

鉍物粉末がアルカリ性性質である結果として、試料のpHが上昇した。鉍物使用量がより少ないとpHは7.3から7.6の間であり、使用量がより多いと7.7から7.8である。

【 0 1 7 9 】

吸着前後のTMP濾液4中の溶解およびコロイド状物質の間の計算比を以下の表5に示す。

【 0 1 8 0 】

【表5】

表5	
	溶解/コロイド比
HSA タルク 0.4 g/dm ³	1.3
HSA タルク 4 g/dm ³	4.4
OMC-1 8 g/dm ³	1.0
OMC-1 40 g/dm ³	1.1
OMC1「処理」8 g/dm ³	1.4
OMC1「処理」40 g/dm ³	0.8

10

【 0 1 8 1 】

抽出物の量と酸不溶性リグニンを加えた炭水化物の量との比は、式2と同様に計算される。表5では、タルク使用量が多い場合（過剰なタルク表面）、溶解物質のコロイド状物質に対する比は明らかに、溶解画分に向かって移動している（4.4）。考えられる説明は、ピッチ液滴がピッチ液滴の安定化炭水化物層（低鉍物使用量）と共に吸着して、このため一定の比を生じるということであり得る。コロイド状画分の大半を除去した後（高鉍物使用量）、タルクが炭水化物、リグニンおよび溶解木材樹脂構成成分（樹脂酸など）などの溶解物質も吸着するのに対して、粉碎炭酸カルシウムは溶解率からの物質を吸着しない。また、ラングミュア定数KLの形のコロイド状の吸着等温線によって、これらの吸着優先性が異なること示された。コロイド画分に対して、最も低い親和性はタルクにより、最も高い親和性は未処理GCCによって示された。興味深いことに、疎水化GCCの親和性は中間であった。

20

30

【 0 1 8 2 】

別の観察結果は、粉碎炭酸カルシウムの使用量が多い場合、水相中にかなりの量の樹脂酸が見出された。考えられる説明は、樹脂酸が吸着実験中に溶解したということであり得る。約20 - 30 mg / dm³が7から8のpH範囲で溶解することが公知である。鉍物使用量が多い場合、吸着実験後のpHは7.8と測定された。抽出手順前のpHは酸性化されているため、樹脂酸は再度不溶性となり、抽出物の一部として測定される。

【 0 1 8 3 】

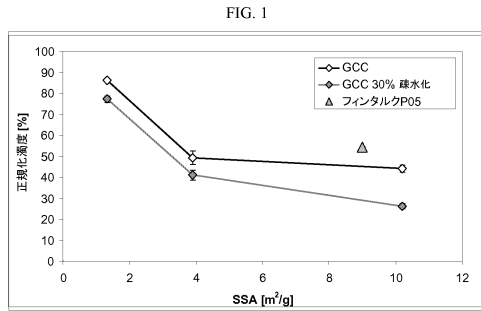
このため、試料からコロイド状物質、即ちピッチを効果的に低減するためには疎水化粉碎炭酸カルシウムが好ましいのに対して、溶解炭水化物率を回収するためにはタルクが好ましい。

40

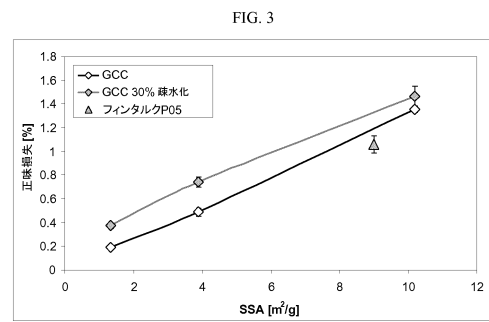
【 0 1 8 4 】

結果として、とりわけ疎水化粉碎炭酸カルシウムは、製紙環境においてピッチ種をただち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、パルプに含有されると考えられる構成成分すべてを処理する表面積を十分に有していないように思われる。疎水化粉碎炭酸カルシウムおよび/もしくは疎水化沈降炭酸カルシウムまたはこれらのタルクとの組合せによって、TMP木材ピッチのための相乗的水系処理の可能性が提供される。

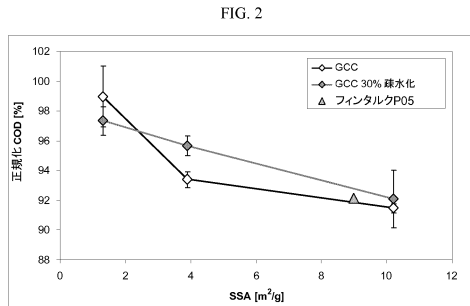
【図1】



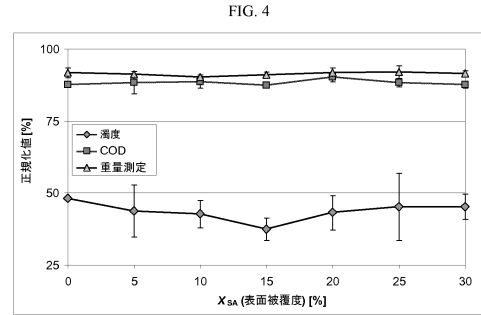
【図3】



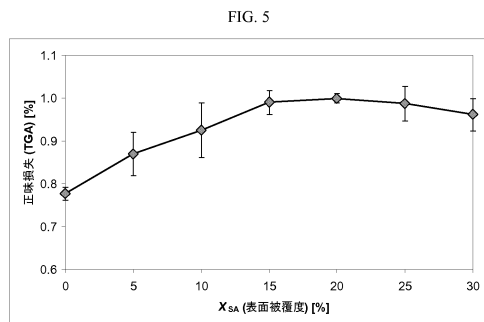
【図2】



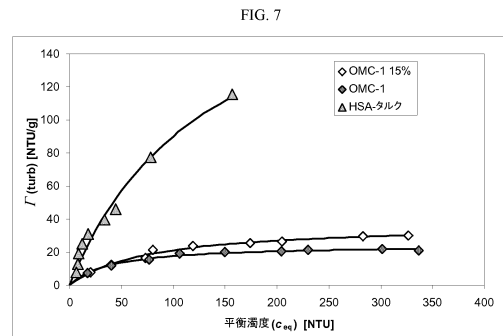
【図4】



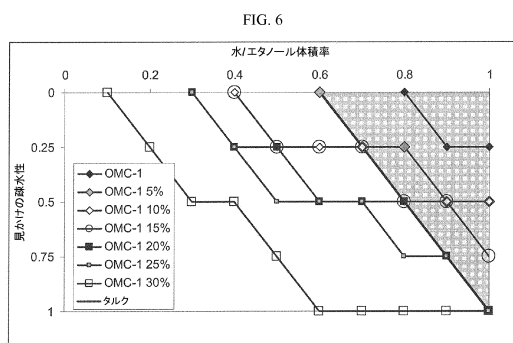
【図5】



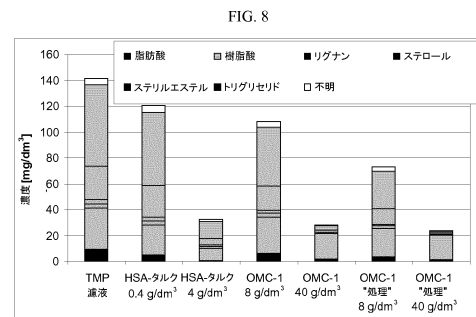
【図7】



【図6】

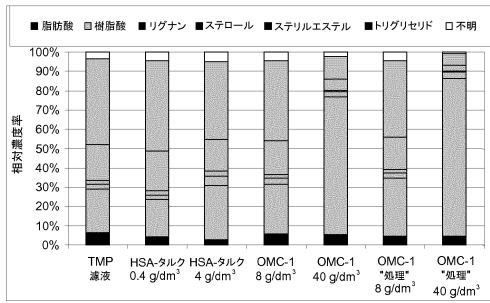


【図8】



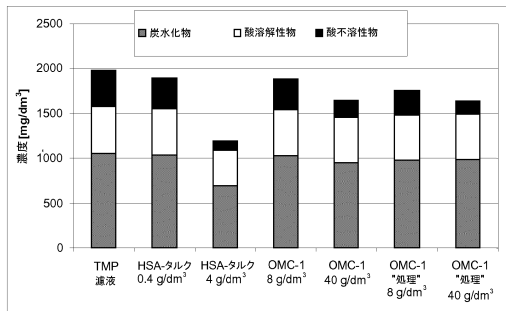
【 図 9 】

FIG. 9



【 図 10 】

FIG. 10



フロントページの続き

(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 中尾 奈穂子

(56)参考文献 特表2010-529904(JP, A)
特表2011-507986(JP, A)
特開2005-336417(JP, A)
特表2013-538773(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 2 1 B	1 / 0 0 - 1 / 3 8
D 2 1 C	1 / 0 0 - 1 1 / 1 4
D 2 1 D	1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
D 2 1 F	1 / 0 0 - 1 3 / 1 2
D 2 1 G	1 / 0 0 - 9 / 0 0
D 2 1 H	1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2
D 2 1 J	1 / 0 0 - 7 / 0 0