



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 351** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 01 B 33/143, D 21 H 17/68**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000100335/12, 08.06.1998
(24) Дата начала действия патента: 08.06.1998
(30) Приоритет: 09.06.1997 SE 97 022 07-3
09.06.1997 US 60/049,105
09.06.1997 EP 97 850 092.4
19.06.1997 EP 97 850 101.3
04.07.1997 EP 97 850 109.6
(46) Дата публикации: 20.09.2002
(56) Ссылки: WO 94/05596 A1, 17.03.1994. EP
035552 A2, 13.09.1989. US 2630410 A,
03.03.1953. SU 1446106 A1, 23.12.1988.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 10.01.2000
(86) Заявка РСТ:
SE 98/01102 (08.06.1998)
(87) Публикация РСТ:
WO 98/56716 (17.12.1998)
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.В.Томской

(71) Заявитель:
АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)
(72) Изобретатель: ПЕРССОН Микаэль (SE),
ТОКАРЗ Марек (SE), СИККАР Рейн (SE)
(73) Патентообладатель:
АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)
(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) **ПОЛИСИЛИКАТНЫЕ МИКРОГЕЛИ И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

(57)
Изобретение относится к полисиликатным микрогелям, а также к водным растворам как предшественникам полисиликатных микрогелей, способу их получения и способу производства бумаги для очистки воды. Сущность изобретения: полисиликатные микрогели получают способом, который содержит приведение в контакт (i) частиц соли АВ с водным силикатным или полисиликатным раствором, (ii) иона А с ионом В в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего соль АВ осаждается в водной фазе, или (iii) иона А с ионом В в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего ионы А и В представляют ионы осаждаемой соли АВ, имеющей величину pK_s , по меньшей мере, 4,

измеренную при 20°C в воде. Водные силикатные или полисиликатные растворы содержат ион А, которым является кальций или магний, где молярное отношение SiO_2 : А менее чем 2000:1 и более чем 1: 1, или ион В, которым является карбонат, сульфат или фосфат, где молярное отношение SiO_2 : В менее чем 2000:1 и более чем 1:1. Способ производства бумаги включает добавление к суспензии целлюлозных волокон катионного или амфотерного органического полимера и микропорошкового материала - водных полисиликатных микрогелей, формирование и обезвоживание суспензии на сетке. Данное изобретение обеспечивает упрощение способов, получение растворов силиката и полисиликата с высокой концентрацией. 8 с. и 16 з.п.ф-лы, 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 351** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 B 33/143, D 21 H 17/68**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000100335/12, 08.06.1998

(24) Effective date for property rights: 08.06.1998

(30) Priority: 09.06.1997 SE 97 022 07-3
09.06.1997 US 60/049,105
09.06.1997 EP 97 850 092.4
19.06.1997 EP 97 850 101.3
04.07.1997 EP 97 850 109.6

(46) Date of publication: 20.09.2002

(85) Commencement of national phase: 10.01.2000

(86) PCT application:
SE 98/01102 (08.06.1998)

(87) PCT publication:
WO 98/56716 (17.12.1998)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

(71) Applicant:
AKTsO NOBEL' N.V. (NL)

(72) Inventor: PERSSON Mikael' (SE),
TOKARZ Marek (SE), SIKKAR Rejn (SE)

(73) Proprietor:
AKTsO NOBEL' N.V. (NL)

(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **POLYSILICATE MICROGELS AND SILICON DIOXIDE-BASED MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: inorganic materials technology.
SUBSTANCE: polysilicate microgels are prepared by a method involving bringing into contact (i) particles of AB salts with aqueous silicate or polysilicate solution and (ii) A ion with B ion in presence of aqueous silicate or polysilicate solution resulting in precipitation of AB in aqueous phase or (iii) A ion with B ion in presence of aqueous silicate or polysilicate solution resulting in that A and B ions are ions of precipitating AB salt having pK_s value at least 4 measured at 20 C in water. Aqueous silicate or polysilicate solutions contain A

ion, which is calcium or magnesium and wherein molar ratio $SiO_2:A$ is less than 2000:1 and more than 1:1, or B ion, which carbonate, sulfate, or phosphate and wherein molar ratio $SiO_2:B$ is less than 2000:1 and more than 1:1. Invention also relates to manufacture of paper involving addition of cationic or amphoteric organic polymer and fine-powder material, namely aqueous polysilicate microgels, to suspension of cellulose fibers followed by formation and dehydration of suspension on screen. EFFECT: simplified procedure and increased silicate and polysilicate concentrations. 24 cl, 1 tbl, 4 ex

Данное изобретение относится к материалам на основе силиката и диоксида кремния. Более конкретно, изобретение относится к полисиликатным микрогелям, их получению и применению при производстве бумаги и для очистки воды. Изобретение также относится к материалам на основе диоксида кремния, их получению и применению в качестве предшественников для полисиликатных микрогелей.

Предпосылки к созданию изобретения

Известно, что полисиликатные микрогели применяются в качестве вспомогательных средств для обезвоживания и удерживания при производстве бумаги и подобных целлюлозных изделий. Полисиликатные микрогели обычно включают растворы или дисперсии очень маленьких первичных частиц на основе диоксида кремния. Эти частицы на основе диоксида кремния с размером от 1 до 2 нм и имеющие удельную поверхность обычно, по меньшей мере, около 1000 м²/г, связаны между собой в индивидуальные цепи с образованием трехмерных сетчатых структур.

Получение полисиликатных микрогелей в существующем уровне техники обычно включает подкисление разбавленного водного раствора силиката щелочного металла с применением кислоты или кислотного ионообменника, выдерживание подкисленной смеси, а затем - последующее разбавление выдержанной смеси до концентрации диоксида кремния, не превышающей 2% (мас.). Микрогели на основе диоксида кремния обычно имеют плохую стойкость, и обычно высокая степень разбавления необходима для предотвращения желирования микрогелей. Вследствие проблем стабильности, связанных с указанными продуктами, и непомерно высоких издержек при отгрузке стабильных, но чрезвычайно разбавленных растворов, содержащих около 0,5% (мас.) или менее диоксида кремния, полисиликатные микрогели предпочтительно готовят на месте использования по назначению, например на бумажной фабрике. Очевидно, что это требует соответствующего оборудования и емкостей для хранения, например, для работы с сильными кислотами (обычно применяется серная кислота) или кислотными ионообменниками (включая оборудование для регенерации ионообменников), оборудования для выдерживания и разбавления подкисленного продукта и т.д.

Известны полисиликатные микрогели, применяемые в качестве вспомогательных средств для обезвоживания и удерживания (EP-A-359552).

Известен также способ получения зольей диоксида кремния и применение зольей (WO-A-34/05596).

Однако эти изобретения не решают указанных выше проблем.

Данное изобретение решает технические проблемы обеспечения упрощенного способа получения полисиликатных микрогелей, проблему получения растворов силиката и полисиликата с высокой концентрацией, подходящих в качестве предшественников для получения полисиликатных микрогелей упрощенным способом. Кроме того, изобретение решает техническую проблему получения новых полисиликатных

микрогелей.

Описание изобретения

В соответствии с данным изобретением обнаружено, что полисиликатные микрогели могут быть получены очень выгодным образом путем приведения в контакт частиц соли АВ с водным силикатным или полисиликатным раствором или ионов А с ионами В в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, причем соль АВ представляет собой осаждаемую соль, в результате чего АВ может быть образована и осаждена в водной фазе, и контактирование соли АВ или ионов А и В с силикатным или полисиликатным раствором благоприятствует образованию полисиликатного микрогеля. Процесс может быть осуществлен путем смешивания ионов А и В и силикатного или полисиликатного раствора как трех отдельных компонентов; возможно также проводить процесс путем введения иона А в силикатный или полисиликатный раствор и смешивания раствора с ионом В или путем введения иона В в силикатный или полисиликатный раствор и смешивания раствора с ионом А, посредством чего соль АВ может быть образована и осаждена в водной фазе, и это благоприятствует образованию полисиликатного микрогеля. Более конкретно, это изобретение относится к способу получения полисиликатных микрогелей, который включает приведение в контакт частиц соли АВ с водным силикатным или полисиликатным раствором или иона А с ионом В в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего соль АВ осаждается в водной фазе, и/или ионы А и В представляют ионы осаждаемой соли АВ, имеющей величину pK_s , по меньшей мере, 4, измеренную при 20 °C в воде. Изобретение, таким образом, относится к способу получения полисиликатных микрогелей, полисиликатным микрогелям, как таковым, и их применению, как определено далее в пунктах формулы изобретения.

Согласно данному изобретению предложен способ получения полисиликатных микрогелей, который делает возможным использование высококонцентрированных силикатных и полисиликатных растворов, т.е. растворов, содержащих SiO₂. Согласно изобретению предложены также высококонцентрированные силикатные и полисиликатные растворы, содержащие ион осаждаемой соли. Высококонцентрированные силикатные и полисиликатные растворы действуют как предшественники полисиликатных микрогелей. Силикатные и полисиликатные растворы, необязательно содержащие ион осаждаемой соли, т.е. предшественники полисиликатного микрогеля, этого изобретения обнаруживают высокую стойкость и могут быть легко получены и отгружены при значительно более высоких концентрациях SiO₂ по сравнению с известными ранее полисиликатными микрогелями. Высококонцентрированные растворы на основе диоксида кремния этого изобретения могут быть получены при контролируемых условиях в установке, предназначенной для такого получения, и отгружены в виде концентрированного продукта на бумажную фабрику экономически привлекательным образом. Путем простого

смешивания частиц АВ или ионов А и В осаждаемой соли АВ с силикатным или полисиликатным раствором или путем добавления противоиона осаждаемой соли В, например в виде водного раствора, к высококонцентрированному продукту, содержащему ион А, или наоборот, могут быть получены полисиликатные микрогели, которые готовы к использованию, например, в качестве вспомогательных средств для обезвоживания и удерживания при производстве бумаги. Применительно к этому на месте использования по назначению может быть установлен бак для хранения высококонцентрированного предшественника полисиликатного микрогеля, что является экономически более привлекательным, чем размещение полной установки или генератора по производству полисиликатного микрогеля. Таким образом, данное изобретение приносит существенные технические и экономические выгоды. Кроме того, высококонцентрированный продукт, содержащий ион А, этого изобретения может быть добавлен к суспензии, содержащей желательный противоион и целлюлозные волокна, например, к оборотной воде, которая должна быть рециркулирована в бумагоделательный процесс, где полисиликатные микрогели могут быть образованы во время рециркуляции оборотной воды в суспензию волокна, которая должна быть обезвожена. Это применение с использованием высококонцентрированного материала на основе диоксида кремния этого изобретения в качестве предшественника для образования на месте полисиликатных микрогелей представляет собой значительный прогресс в технике.

Водный раствор силиката или полисиликата для использования в способе этого изобретения может быть выбран из таких силикатных солей, как силикат натрия или калия или растворимое натриевое или калиевое стекло. Они доступны с изменяющимися молярными отношениями SiO_2 к Na_2O или K_2O , и обычно молярное отношение находится в пределах от 1,5:1 до 4,5:1, наиболее часто от около 2,5:1 до 3,9:1. Силикат щелочного металла предпочтительно является силикатом натрия. Водные растворы силиката щелочного металла являются щелочными и обычно имеют рН около 13 или выше 13. Раствор силиката щелочного металла обычно имеет содержание SiO_2 , по меньшей мере, 1% по массе, и обычно содержание SiO_2 находится в пределах от 5 до 35% по массе, подходяще выше 10% и предпочтительно в пределах от 15 до 30% по массе.

Водный раствор силиката или полисиликата для использования в способе этого изобретения может быть также выбран из каких-либо растворимых в воде полисиликатов, таких как полисиликат натрия или калия, предпочтителен полисиликат натрия. Растворимые в воде полисиликаты известны. Полисиликат может иметь высокое молярное отношение $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, например в пределах от 3:1 до 50: 1, подходяще от 4:1 до 30:1 и предпочтительно от 4,5:1 или от 5:1 до 20: 1. Полисиликат может иметь молярное отношение $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, где М обозначает щелочной металл, например Li, Na, K и их смеси, в пределах от 2:1 до 50:1,

подходяще от 2,2: 1 до 30:1 и предпочтительно от 3:1 до 20:1. Водный раствор полисиликата, как правило, имеет рН ниже 14, подходяще ниже 13 и предпочтительно ниже 12. Подходящим является рН выше 9.

Подходящие полисиликаты могут быть получены путем смешивания водного раствора силиката щелочного металла, например, как описано выше, с водной фазой материала на основе диоксида кремния. Подходящие материалы на основе диоксида кремния могут быть выбраны из большого разнообразия кремнистых материалов, необязательно алюминированных, включая дисперсные кремнеземы, такие как, например, золи на основе диоксида кремния, например стабилизированные щелочью водные золи, содержащие коллоидальные частицы диоксида кремния, модифицированного алюминием диоксида кремния или силиката алюминия, коллоидальный диоксид кремния, силикагели, осажденные кремнеземы, подкисленные растворы силикатов щелочных металлов, необязательно алюминированных, например поликремниевую кислоту, полимерную кремниевую кислоту, активный или активированный диоксид кремния, полисиликаты, необязательно алюминированные, подобные полиалюминосиликатам, а также суспензии содержащих диоксид кремния глин типа смектита. Водный раствор материала на основе диоксида кремния может иметь рН в пределах от 1 до 11. В одном предпочтительном аспекте этого изобретения рН водного материала на основе диоксида кремния находится в пределах от 1,5 до 4. В другом предпочтительном аспекте этого изобретения рН водного материала на основе диоксида кремния находится в пределах от 4 до 11,0, обычно от 4,5, подходяще от 6,5 и наиболее предпочтительно от 7 вплоть до 11,0, предпочтительно вплоть до 10,6.

Полученный в результате полисиликатный раствор обычно имеет содержание SiO_2 , по меньшей мере, 1% по массе и обычно оно, по меньшей мере, 5% по массе. Соответственно содержание SiO_2 равно, по меньшей мере, 10% по массе, предпочтительно, по меньшей мере, 15% по массе и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 17,5% по массе. Верхний предел обычно около 50% по массе, подходяще около 35% по массе и в большинстве случаев около 30% по массе. Если желательно, после приготовления водный полисиликатный раствор может быть подвергнут дальнейшей обработке, подобной ионообмену и/или концентрированию. Это может быть выгодно для того, чтобы обеспечить продукты, имеющие усовершенствованную стойкость при хранении и/или более высокую концентрацию. Концентрирование может быть осуществлено известными способами, например путем мембранных процессов или путем испарения воды.

В предпочтительном воплощении этого изобретения водный раствор силиката или полисиликата приводят в контакт с частицами соли АВ. Предпочтительно частицы являются коллоидальными, т.е. в коллоидальных пределах размеров частиц, например менее чем 1 мкм, подходяще менее чем 500 нм и предпочтительно в пределах от 100 до 1 нм.

Частицы АВ могут быть использованы в твердой форме, хотя, как правило, предпочтительно использовать водную фазу, содержащую частицы АВ, например, в виде золя или суспензии. В другом предпочтительном воплощении этого изобретения ионы А и В приводят в контакт в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора. Ионы А и В могут быть добавлены в зону смешивания в виде солей АС и DB соответственно. Еще в одном предпочтительном воплощении этого изобретения один из ионов А и В соли АВ присутствует в силикатном или полисиликатном растворе, например, в виде соли АС или соли DB. При смешивании силикатного или полисиликатного раствора, содержащего, например, ион А с ионом В, или наоборот, может быть образован осадок АВ. Это может быть проведено путем добавления соли АС к силикатному или полисиликатному раствору и затем добавления DB к раствору или смеси, содержащей АС. Подходящие величины содержания SiO_2 и pH силикатных и полисиликатных растворов, содержащих ион А или ион В, включают те, которые описаны выше по отношению к водным растворам силиката или полисиликата.

Соль АВ предпочтительно является солью, имеющей pK_s , по меньшей мере, 4, подходяще, по меньшей мере, 6 и предпочтительно, по меньшей мере, 8, как измерено при 20°C в воде. Термин "АВ", как используется здесь, обозначает то, что он охватывает соль и/или ионную пару из положительного иона (ионов) А и отрицательного иона (ионов) В. Подходящие АВ включают неорганические соли, например соли металлов, фосфаты, карбонаты и сульфаты. Подходящие АВ включают фосфат алюминия, карбонат железа, гидроксид железа, фосфат железа, сульфат магния, карбонат магния, гидроксид магния, фосфат магния, сульфат кальция, карбонат кальция, фосфат кальция, силикат кальция, сульфат стронция, карбонат стронция и карбонат цинка. Особенно предпочтительны карбонат кальция и сульфат кальция. Подходящие органические соли АВ включают оксалаты магния и цинка. Водный раствор силиката или полисиликата может быть также приведен в контакт с частицами АВ, являющимися микрочастицами органического или неорганического полимера, имеющего заряженную группу(ы) А и противоион(ы) В, предпочтительно органического полимера. Предпочтительно соль АВ содержит частицы в коллоидальных пределах размеров частиц и молярное соотношение SiO_2 : АВ выше чем 1:1. Подходящие заряженные группы типа А для катионных органических полимеров включают группы аммония и сульфония с подходящими противоионами типа В, включающими упомянутые выше хлорид, бромид и сульфат. Подходящие заряженные группы типа А для анионных органических полимеров включают карбоновые и сульфоновые кислоты с подходящими противоионами типа В, включающими упомянутые выше протоны и аммоний.

Соль АС является предпочтительно растворимой в воде солью и предпочтительно также растворима в силикатном или полисиликатном растворе. Соль АС может быть добавлена в виде твердого вещества

или в виде водного раствора. Термин "АС", как используется здесь, обозначает то, что он охватывает соль и/или ионную пару из положительного иона (ионов) А и отрицательного иона (ионов) С. Подходящие ионы А включают те, что упомянуты выше, и особенно кальций и магний. Подходящие ионы С включают хлорид, нитрат, формиат и ацетат. Подходящие АС включают хлорид кальция, нитрат кальция, формиат кальция, формиат магния, ацетат кальция и ацетат магния. Необязательно, например в случае, когда силикатный или полисиликатный раствор содержит соль АС, он может быть обработан комплексообразователем с тем, чтобы избежать осаждения соли, содержащей А, до приведения в контакт с В. Примеры подходящих комплексообразователей, которые могут быть использованы, когда А является ионом металла, такого как Са или Mg, включают EDTA, лимонную кислоту, глюкозу, сахарозу, полиолы, HEDP, DTPA и т.д. Обычно комплексообразователь используют в количестве, которое эффективно для предотвращения осаждения соли иона А. Подходящее молярное отношение комплексообразователя к А находится в пределах от 5:1 до 1:5, предпочтительно от 2:1 до 1:2. Молярное отношение SiO_2 : А в силикатном или полисиликатном растворе или в зоне смешивания, где ионы А и В приводят в контакт в присутствии силикатного или полисиликатного раствора, может изменяться в широких пределах и обычно оно менее чем 5000:1, часто менее чем 2000:1, более часто менее чем 1000:1 и часто выше чем 1:1; во многих случаях оно от 500:1, подходяще от 50:1 и предпочтительно от 25:1 до 1:1, подходяще до 2:1 и предпочтительно до 5:1.

Соль DB является предпочтительно растворимой в воде солью и предпочтительно также растворима в силикатном или полисиликатном растворе. Соль DB может быть добавлена в виде твердого вещества или в виде водного раствора. Термин "DB", как используется здесь, обозначает то, что он охватывает соль и/или ионную пару из положительного иона (ионов) D и отрицательного иона (ионов) В. Подходящие ионы D включают щелочные металлы, такие как натрий и калий. Подходящие ионы В включают те, что упомянуты выше, и особенно карбонаты, сульфаты и фосфаты. Подходящие DB включают карбонат натрия, кислый карбонат натрия, сульфат натрия, кислый сульфат натрия, фосфат натрия и кислый фосфат натрия. Подходящие DB могут быть также выбраны из протонных кислот, содержащих ион (ионы) водорода D и ион В, таких как, например, серная кислота и фосфорная кислота. Кислоты DB предпочтительно добавляют в виде разбавленного водного кислотного раствора. Ион В может быть также выбран из карбонатов, происходящих из диоксида углерода, который может быть введен путем приведения раствора в контакт с диоксидом углерода в твердой, жидкой или газообразной форме, либо чистым, либо разбавленным, например, через абсорбцию из воздуха. Молярное отношение SiO_2 : В в силикатном или полисиликатном растворе или в зоне смешивания, где ионы А и В приводят в контакт в присутствии силикатного или

полисиликатного раствора, может изменяться в широких пределах и обычно оно менее чем 5000:1, часто менее чем 2000:1, более часто менее чем 1000:1 и часто выше чем 1:1; во многих случаях оно от 500:1, подходяще от 50:1 и предпочтительно от 25:1 до 1:1, подходяще до 2:1 и предпочтительно до 5:1.

Соль DC, необязательно получаемая в данном процессе путем введения AC и DB, является предпочтительно растворимой в воде солью и предпочтительно также растворима в силикатном или полисиликатном растворе. Термин "DC", как используется здесь, обозначает то, что он охватывает соль и/или ионную пару из положительного иона (ионов) D и отрицательного иона (ионов) C. Подходящие D и C включают те, что упомянуты выше.

Когда смешивают частицы АВ с силикатным или полисиликатным раствором согласно одному предпочтительному воплощению изобретения, молярное отношение SiO_2 : АВ может изменяться в широких пределах и обычно оно менее чем 5000:1, часто менее чем 2000:1, более часто менее чем 1000:1 и часто выше чем 1:1; во многих случаях оно от 500:1, подходяще от 50:1 и предпочтительно от 25:1 до 1:1, подходяще до 2:1 и предпочтительно до 5:1. При контактировании А с В в присутствии силикатного или полисиликатного раствора согласно предпочтительному воплощению изобретения концентрации А и В предпочтительно выбирают так, чтобы произведение молярных концентраций ($[A] \times [B]$) в полученной смеси превышало растворимость продукта (K_S) смеси.

Процесс смешивания согласно изобретению может иметь место при температуре от 10 до 90°C, предпочтительно от 20 до 50°C. В процессе смешивания pH получаемой смеси может быть тем же самым или выше, или ниже, чем pH силикатного или полисиликатного раствора, подходяще таким же или ниже и предпочтительно ниже, чем pH силикатного или полисиликатного раствора. Подходящий диапазон pH может быть от 5 до 11. Подходящие кислоты, которые могут быть использованы в процессе смешивания для достижения желательной величины или диапазона pH, включают обычные кислоты, такие как, например, неорганические кислоты, подобные H_2SO_4 , HCl и т.д., и органические кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота и т.д.

Ионы А и В, как указано выше, могут быть, конечно, введены в силикатный или полисиликатный раствор в обратном порядке, т.е. вначале вводят ион В, например, в виде соли DB, необязательно в сочетании с комплексообразователем, например, как описано выше, в высококонцентрированный силикатный или полисиликатный раствор и затем добавляют ион А к раствору, содержащему В, образуя таким образом АВ и полисиликатные микрогели.

Процесс смешивания согласно данному изобретению соответственно содержит введение частиц АВ в виде очень тонкого микропорошкового материала или вызывает образование соли АВ и предпочтительно осаждение ее в виде очень тонкого микропорошкового материала, стимулируя тем самым образование полисиликатного микрогеля. Предпочтительно микроосадок АВ

содержит частицы в коллоидальном диапазоне размеров частиц, как описано выше. Представляется, что, по меньшей мере, часть введенных и/или осажденных микрочастиц АВ будет покрыта полисиликатным материалом, и что микрочастицы АВ будут действовать как зародыши для формирования микрочастиц диоксида кремния. Полисиликатный микрогель, получаемый этим способом, может быть описан как водная дисперсия или раствор, предпочтительно коллоидный, микропорошкового материала на основе диоксида кремния, содержащий очень маленькие частицы, предпочтительно 1-2 нм в диаметре, которые предпочтительно связаны вместе в цепи или сети с образованием трехмерных структур. Водные полисиликатные микрогели могут также содержать более крупные частицы в зависимости, среди прочего, от исходных материалов, использованных при получении микрогелей. Предпочтительно полисиликатный микрогель является анионным по характеру. Удельная поверхность микрочастиц на основе диоксида кремния, микрогеля соответственно равна, по меньшей мере, 1000 м²/г и обычно вплоть до около 1700 м²/г. Удельная поверхность может быть измерена посредством титрования NaOH известным образом, например, как описано Sears в *Analytical Chemistry* 28(1956):12, 1981-1983, и в патенте США 5176891. Удельная поверхность представляет среднюю удельную поверхность частиц.

Водные полисиликатные микрогели, получаемые процессом смешивания, могут иметь содержание SiO_2 от 0,1 до 10% по массе и значение pH в пределах от 5 до 11. В предпочтительном воплощении изобретения процесс смешивания проводят на месте использования по назначению полисиликатных микрогелей, например на бумажной фабрике. В предпочтительном воплощении силикатный или полисиликатный раствор, необязательно содержащий один из ионов осаждаемой соли АВ, такой как, например, карбонат, сульфат или фосфат, который подходяще вводят в раствор в виде DB, как описано выше, смешивают с обратной водой, содержащей ионы кальция. Обратная вода может быть подвергнута стадии какой-либо очистки, например любой из широко используемых в технике для удаления волокон, наполнителей, порошкообразного материала, коллоидальных и/или растворенных органических веществ, такой как осаждение, седиментация, флотация и фильтрование, перед контактированием с силикатным или полисиликатным раствором этого изобретения. Образовавшиеся полисиликатные микрогели могут быть затем введены в волокнистую массу, которая должна быть обезвожена. Возможно также добавлять силикатный или полисиликатный раствор непосредственно к водному раствору или суспензии, которая должна быть обезвожена или флокулирована, при условии, что соль АВ может быть образована на месте. Полисиликатные микрогели могут быть также сформированы в режиме предварительного смешивания, когда водный поток силиката или полисиликата, содержащий А, приводят в контакт с водным потоком В, получаемый в

результате поток вводят в водный раствор или суспензию, которая должна быть обезвожена или флокулирована.

Полисиликатные микрогели этого изобретения являются подходящими для использования в качестве флокулянтов, например, при производстве целлюлозной массы и бумаги и в области очистки воды, как для очистки различных видов сточных вод, так и для очистки особенно оборотной воды из производства целлюлозной массы и бумаги. Полисиликатные микрогели могут быть использованы в качестве флокулянтов в сочетании с органическими полимерами, которые могут быть выбраны из анионных, амфотерных, неионных и катионных полимеров и их смесей. Применение таких полимеров в качестве флокулянтов хорошо известно в технике. Полимеры могут быть получены из натуральных или синтетических источников, и они могут быть линейными или разветвленными. Примеры обычно подходящих полимеров включают анионные, амфотерные и катионные крахмалы, анионные, амфотерные и катионные камеди рожкового дерева и анионные, амфотерные и катионные полимеры на основе акриламида, а также катионный поли(хлорид диаллилдиметиламмония), катионные полиэтиленимины, катионные полиамины, катионные полиамидоамины, катионные полимеры на основе виниламида, меламина-формальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы.

Подходяще полисиликатный микрогель используют в сочетании, по меньшей мере, с одним катионным или амфотерным полимером, предпочтительно с катионным полимером. Катионный крахмал и катионный полиакриламид являются особенно предпочтительными полимерами. Даже если может быть использован произвольный порядок добавления, предпочтительно, чтобы полимер или полимеры были добавлены к пульпе, исходной массе или воде прежде материала на основе диоксида кремния/полисиликатных микрогелей.

Предпочтительная область применения полисиликатных микрогелей в сочетании с полимером, как описано выше, - это для усовершенствования обезвоживания и/или удерживания в производстве бумаги, т.е. в качестве вспомогательных обезвоживающих и/или удерживающих средств в бумагоделательном процессе. Данное изобретение также относится к способу производства бумаги из суспензии целлюлозных волокон и необязательных наполнителей, который содержит введение в суспензию, по меньшей мере, одного катионного или амфотерного органического полимера и полисиликатных микрогелей, как описано здесь, формирование и обезвоживание суспензии на сетке. Изобретение, таким образом, относится к способу, как определено далее в формуле изобретения.

При использовании полисиликатных микрогелей в сочетании с главным органическим полимером, как упомянуто выше, предпочтительно также использовать, по меньшей мере, один уловитель анионных примесей (УАП). УАП известны в технике как нейтрализующие вещества для вредных анионных веществ, присутствующих в исходной массе. Тем самым УАП могут

повышать эффективность других добавок, используемых в процессе. Таким образом, дополнительные подходящие сочетания полимеров, которые могут быть использованы совместно с полисиликатными микрогелями, включают УАП в сочетании с высокомолекулярным полимером, например катионным крахмалом и/или катионным полиакриламидом, а также катионным крахмалом и/или катионным полиакриламидом в сочетании с анионным полиакриламидом. Подходящие УАП включают катионные полиэлектролиты, особенно низкомолекулярные сильно заряженные катионные органические полимеры, такие как полиамины, полиэтиленимины, гомо- и сополимеры на основе хлорида диаллилдиметиламмония, (мет)акриламидов и (мет)акрилатов. Обычно УАП добавляют к исходной массе перед другим полимером (полимерами). В качестве варианта полимер УАП может быть добавлен одновременно с другим полимером (полимерами) либо отдельно, либо в смеси. Смеси, содержащие полимер УАП и высокомолекулярный катионный полимер, являются особенно предпочтительными.

Количество полисиликатного микрогеля или материала на основе диоксида кремния, добавленного к исходной массе или суспензии целлюлозных волокон, может изменяться в широких пределах в зависимости, наряду с прочим, от типа исходной массы, типа использованных полисиликатных микрогелей. Количество обычно равно, по меньшей мере, 0,01 кг/т и часто, по меньшей мере, 0,05 кг/т в расчете на SiO_2 и на основе сухой исходной системы, т.е. целлюлозных волокон и необязательных наполнителей. Верхний предел может быть 8 кг/т и подходяще 5 кг/т. Обычно дозировка материала на основе диоксида кремния находится в пределах от 0,1 до 2 кг/т.

Дозировка органического полимера к исходной массе может изменяться в широких пределах в зависимости, среди прочего, от типа использованного полимера или полимеров и от того, желательны ли другие эффекты, например прочность влажной и сухой бумаги. Обычно используют, по меньшей мере, 0,005 кг полимера на тонну сухих волокон и необязательных наполнителей. Для синтетических катионных полимеров, таких как, например, катионный полиакриламид, обычно используют количества, по меньшей мере, 0,005 кг/т, рассчитанные как сухое на сухие волокна и необязательные наполнители, подходяще от 0,01 до 3 и предпочтительно от 0,03 до 2 кг/т. Для катионных полимеров на основе углеводов, таких как катионный крахмал и катионная камедь рожкового дерева, обычно используют количества, по меньшей мере, 0,05 кг/т, рассчитанные как сухое на сухие волокна и необязательные наполнители. Для этих полимеров подходящими являются количества от 0,1 до 30 кг/т и предпочтительно от 1 до 15 кг/т.

Полисиликатные микрогели изобретения предпочтительно используют в качестве обезвоживающих и/или удерживающих вспомогательных средств в сочетании, по меньшей мере, с одним органическим полимером, как описано выше, и, по меньшей

мере, с одним соединением алюминия. Соединения алюминия могут быть использованы для дальнейшего усовершенствования обезвоживающих и/или удерживающих характеристик добавок к исходной массе, содержащих полисиликатные микрогели. Подходящие алюминиевые соли включают квасцы, алюминаты, хлорид алюминия, нитрат алюминия и полиалюминиевые соединения, такие как хлориды полиалюминия, сульфаты полиалюминия, полиалюминиевые соединения, содержащие ионы как хлорида, так и сульфата, силикат-сульфаты полиалюминия и их смеси. Полиалюминиевые соединения могут также содержать другие анионы, например анионы из фосфорной кислоты, органических кислот, таких как лимонная кислота и щавелевая кислота. Предпочтительные алюминиевые соли включают алюминат натрия, квасцы и полиалюминиевые соединения. Соединение алюминия может быть добавлено предварительно, одновременно или после добавления материала на основе диоксида кремния/полисиликатных микрогелей. Во многих случаях часто предпочтительно вводить соединение алюминия раньше в систему исходной массы перед другими добавками. В качестве варианта или дополнительно соединение алюминия может быть добавлено одновременно с материалом на основе диоксида кремния/полисиликатными микрогелями либо отдельно, либо в смеси с ними.

Количество соединения алюминия, добавленное к суспензии, может зависеть от типа используемого соединения алюминия и от того, желательны ли другие эффекты. В технике, например, хорошо известно применение соединений алюминия в качестве осадителей для клеев на основе канифоли. Количество соединения алюминия, добавленное к исходной массе, должно быть соответственно, по меньшей мере, 0,001 кг/т в расчете на Al_2O_3 и на основе сухих волокон и необязательных наполнителей. Соответственно количество находится в пределах от 0,01 до 5 кг/т и предпочтительно в пределах от 0,05 до 1 кг/т.

Бумагоделательный способ согласно изобретению может быть использован для производства целлюлозных продуктов в форме листа или полотна, таких как, например, листы целлюлозной массы и бумага. Предпочтительно, чтобы способ применялся для производства бумаги. Термин "бумага", как используется здесь, конечно, включает не только бумагу и ее продукты, но также другие листовые или подобные полотну продукты, такие как, например, плита и картон, и их продукты. Бумагоделательный способ согласно изобретению может быть использован для производства листовых или подобных полотну продуктов из различных типов суспензий, содержащих целлюлозные волокна, и суспензия или исходная масса должна соответственно содержать, по меньшей мере, 50% по массе таких волокон на основе сухого вещества. Суспензия может быть на основе волокон из технической целлюлозы, такой как сульфатная и сульфитная целлюлоза, термомеханической целлюлозы, хемотермомеханической целлюлозы, облагороженной целлюлозы или

древесной массы как из древесины лиственных пород, так и из хвойной древесины, и может быть также использована для суспензий на основе рецикловых волокон. Суспензия может также содержать минеральные наполнители обычных типов, такие как каолин, диоксид титана, гипс, тальк и как минеральные, так и синтетические карбонаты кальция. Суспензия может иметь pH в пределах от около 3 до около 10. Подходящее значение pH выше 3,5 и предпочтительно в пределах от 4 до 9. Исходная масса может, конечно, также содержать бумагоделательные добавки обычных типов, такие как агенты для придания влагостойкости, клеи на основе канифоли для массы, димеры кетена или алкениллантарные ангидриды и тому подобное.

Изобретение далее поясняется на следующих примерах, которые, однако, не предназначены для его ограничения. Части и % относятся к частям по массе и % по массе соответственно за исключением иначе установленного.

Пример 1.

Полисиликатные микрогели согласно изобретению готовят следующим образом.

15 г водного раствора растворимого натриевого стекла, содержащего 10% SiO_2 , помещают в химический стакан и добавляют 52 г 1% H_2SO_4 при энергичном перемешивании. Затем добавляют 22,4 г 0,1% водного раствора $CaCl_2$ при энергичном перемешивании. Полученный водный материал на основе диоксида кремния имеет pH 10, содержание SiO_2 1,7% по массе и отрицательный поверхностный заряд около 1100 узкв/г, измеренный через час после приготовления материала посредством детектора заряда частиц Mutek PCD 03 M, указывающий на образование полисиликатных микрогелей.

Пример 2.

Полисиликатные микрогели согласно изобретению готовят следующим образом.

120 г водного раствора растворимого натриевого стекла, содержащего 10% SiO_2 , помещают в химический стакан и добавляют 260 г 1% H_2SO_4 при энергичном перемешивании и затем смесь разбавляют 155 г воды. Затем добавляют 179 г 0,1% водного раствора $CaCl_2$ при энергичном перемешивании. Наконец, диоксид углерода барботируют через смесь до тех пор, пока pH не станет около 10. Полученный водный материал на основе диоксида кремния имеет содержание SiO_2 1,7% по массе и отрицательный поверхностный заряд около 1100 узкв/г, измеренный, как выше, указывающий на образование полисиликатных микрогелей.

Пример 3.

Для сравнения следуют процедуре примера 1 за исключением того, что $CaCl_2$ не добавляют. Поверхностный заряд продукта оценивают, как в примере 1, обнаруживая отрицательный поверхностный заряд около 1800 узкв/г, указывающий по существу на отсутствие образования полисиликатных микрогелей.

Пример 4.

В следующих испытаниях обезвоживающие и удерживающие

характеристики материалов на основе диоксида кремния согласно примерам 1 и 3 оценивают обычным образом посредством динамического анализатора дренажа (DDA), доступного от Akribi, Sweden.

Испытания проводят, используя композицию на основе 70% целлюлозных волокон на основе смеси 60/40 отбеленной сульфатной целлюлозы березы/сосны и 30% мела. Консистенция массы 0,25%, проводимость 0,45 мС/см и pH 8,5. В испытаниях материалы на основе диоксида кремния испытывают в сочетании с катионным полимером Raisamyl 142, который является обычным средневысоко катионизированным крахмалом, имеющим степень замещения 0,042, который добавляют к исходной массе в количестве 12 кг/т, рассчитанном как сухое на сухую исходную систему.

Массу перемешивают в банке с перегородками прибора DDA при скорости 1000 об/мин, добавляют катионный крахмал к массе перед добавлением материала на основе диоксида кремния и затем массу обезвоживают.

Таблица показывает результаты, полученные при использовании изменяющихся дозировок (кг/т в расчете на SiO₂ и на основе сухой исходной системы) материала на основе диоксида кремния спустя примерно 2 часа после его приготовления.

Формула изобретения:

1. Способ получения водных полисиликатных микрогелей, отличающийся тем, что он включает приведение в контакт (i) частиц соли АВ с кислотой и водным силикатным или полисиликатным раствором или (ii) иона А с ионом В и кислотой в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего соль АВ осаждают в водной фазе.

2. Способ получения водных полисиликатных микрогелей, отличающийся тем, что он включает приведение в контакт (iii) иона А с ионом В и кислотой в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего ионы А и В представляют ионы осаждаемой соли АВ, имеющей величину pK_S , по меньшей мере, 4, измеренную при 20°C в воде.

3. Способ получения водных полисиликатных микрогелей, отличающийся тем, что он включает приведение в контакт иона А с протонной кислотой, содержащей ион В, в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего соль АВ осаждают в водной фазе.

4. Способ получения водных полисиликатных микрогелей, отличающийся тем, что он включает приведение в контакт иона А с протонной кислотой, содержащей ион В, в присутствии водного силикатного или полисиликатного раствора, посредством чего ионы А и В представляют ионы осаждаемой соли АВ, имеющей величину pK_S , по меньшей мере, 4, измеренную при 20°C в воде.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что он включает приведение иона А в контакт с ионом В и кислотой в присутствии силикатного или полисиликатного раствора.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полученные

водные полисиликатные микрогели имеют удельную поверхность, по меньшей мере, 1000 м²/г.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что он включает обеспечение водного силикатного или полисиликатного раствора, содержащего ион А, и смешивание раствора с ионом В, или обеспечение водного силикатного или полисиликатного раствора, содержащего ион В, и смешивание раствора с раствором, содержащим ион А.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соль АВ содержит частицы в коллоидальном диапазоне размеров частиц, и молярное соотношение SiO₂: АВ выше чем 1: 1.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соль АВ имеет величину pK_S , по меньшей мере, 8, измеренную при 20°C в воде.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полученные водные полисиликатные микрогели имеют содержание SiO₂ от 0,1 до 10% по массе.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соль АВ выбирают из карбонатов, сульфатов и фосфатов металлов.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соль АВ выбирают из карбоната кальция, сульфата кальция, фосфата кальция, карбоната магния, сульфата магния или фосфата магния, и ион А является кальцием или магнием, и ион В является карбонатом, сульфатом или фосфатом.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что кислота является серной кислотой.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полученный водный полисиликатный микрогель имеет значение pH в пределах от 5 до 11.

15. Водные полисиликатные микрогели, получаемые способом по любому из предшествующих пунктов.

16. Водные полисиликатные микрогели по п. 15, отличающиеся тем, что их используют в качестве флокулянта в сочетании, по меньшей мере, с одним катионным или амфотерным полимером в производстве целлюлозной массы и бумаги и для очистки воды.

17. Способ производства бумаги из суспензии целлюлозных волокон и необязательного наполнителя, который включает добавление к суспензии, по меньшей мере, одного катионного или амфотерного органического полимера и микропорошкового материала на основе диоксида кремния, формирование и обезвоживание суспензии на сетке, отличающийся тем, что материал на основе диоксида кремния является водными полисиликатными микрогелями по п. 15.

18. Водный силикатный или полисиликатный раствор, содержащий ион А, который является кальцием или магнием, где молярное соотношение SiO₂: А менее чем 2000: 1 и более чем 1: 1.

19. Водный силикатный или полисиликатный раствор по п. 18, отличающийся тем, что раствор имеет

молярное соотношение SiO_2 : Na_2O в пределах от 1,5: 1 до 4,5: 1.

20. Водный силикатный или полисиликатный раствор по п. 18, отличающийся тем, что раствор имеет молярное соотношение SiO_2 : Na_2O в пределах от 4,5: 1 до 20: 1.

21. Водный силикатный или полисиликатный раствор по любому из пп. 18-20, отличающийся тем, что он содержит комплексообразователь.

22. Водный силикатный или полисиликатный раствор по любому из пп. 18-21, отличающийся тем, что его используют для получения полисиликатных микрогелей.

23. Водный полисиликатный раствор, имеющий молярное соотношение SiO_2 : Na_2O в пределах от 4,5: 1 до 20: 1, содержащий ион В, который является карбонатом или фосфатом, где молярное соотношение SiO_2 : В менее чем 2000: 1 и более чем 1: 1.

24. Водный силикатный или полисиликатный раствор по п. 23, отличающийся тем, что его используют для получения полисиликатных микрогелей.

Приоритет по пунктам:

09.06.1997 по пп. 1-7, 9-22;

04.07.1997 по п. 4;

19.06.1997 по пп. 23 и 24.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Материал на основе	Время обезвоживания (с)/Удерживание тонких частиц (%) при дозировке SiO ₂				
	диоксида				
кремния	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т
Пример 1	9,8/51	7,2/69	6,5/77	6,2/75	-/70
Пример 3	12,5/19	10,2/27	9,5/32	9,2/24	-/25