

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6300815号
(P6300815)

(45) 発行日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)

(24) 登録日 平成30年3月9日 (2018. 3. 9)

(51) Int. Cl.	F I
D 2 1 H 17/69 (2006. 01)	D 2 1 H 17/69
D 2 1 H 17/41 (2006. 01)	D 2 1 H 17/41
D 2 1 H 17/28 (2006. 01)	D 2 1 H 17/28

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-540693 (P2015-540693)	(73) 特許権者	507248837
(86) (22) 出願日	平成25年10月18日 (2013. 10. 18)		ナルコ カンパニー
(65) 公表番号	特表2015-533392 (P2015-533392A)		アメリカ合衆国 イリノイ州 60563
(43) 公表日	平成27年11月24日 (2015. 11. 24)		-1198, ネイパーヴィル, ウェストデ
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/065732		イールロード 1601
(87) 国際公開番号	W02014/070488	(74) 代理人	110001210
(87) 国際公開日	平成26年5月8日 (2014. 5. 8)		特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
審査請求日	平成28年10月6日 (2016. 10. 6)	(72) 発明者	チュヨン ウエイグオ
(31) 優先権主張番号	13/665, 963		アメリカ合衆国 イリノイ ネイパーヴィ
(32) 優先日	平成24年11月1日 (2012. 11. 1)		ル デュース レーン 2520
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ブロードス キャサリン エム
			アメリカ合衆国 イリノイ オーロラ セ
			ント クロワ コート 95
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 製紙において使用される充填剤の前凝集

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

製紙プロセスにおいて使用するための特定の粒子サイズ分布を有する凝集した充填剤粒子の安定な分散液を調製する方法であって、

a) 充填剤粒子の水性分散液を提供するステップと；

b) 第1の凝集化剤を、充填剤粒子の著しい凝集を生じさせずに、分散液中で均一に混合するのに十分な量で分散液に添加するステップであり、第1の凝集化剤が両性であるステップと；

c) 前記充填剤粒子の表面にアンカー部位を形成する微粒子を、第1の凝集化剤の添加前に、それと同時におよび／または後に、ならびに第2の凝集化剤の前に、充填剤粒子の著しい凝集を生じさせるのに不十分な量で、分散液に添加するステップと；

d) 第1の凝集化剤の存在下で、第2の凝集化剤を、充填剤粒子の凝集を開始させるのに十分な量で分散液に添加するステップであり、第2の凝集化剤が両性の第1の凝集化剤の正味の電荷と反対の電荷を有するステップと；

e) 凝集した分散液を剪断して所望の粒子サイズを有する充填剤フロックの分散液を提供するステップと；

f) 製紙原料は存在しない状態で充填剤粒子を凝集させた後、製紙原料にそれらを添加するステップと

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

10

20

請求項 1 に記載の方法であって、充填剤フロックが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子サイズの中央値を有することを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、充填剤が、沈降炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリンクレイ、タルク、二酸化チタン、アルミナ三水和物、硫酸バリウムおよび水酸化マグネシウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、第 1 の凝集化剤が正味のアニオン性電荷を有することを特徴とする方法。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、第 2 の凝集化剤がカチオン性であり、(メタ)アクリルアミドと、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEM)、ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、ジエチルアミノエチルアクリレート(DEAEA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEM)または硫酸ジメチル、塩化メチルもしくは塩化ベンジルを用いて作製されるそれらの第四級アンモニウム型ならびにそれらの混合物とのコポリマーおよびターポリマーからなる群から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、第 2 の凝集化剤が、 $10 \sim 50$ モルパーセントのカチオン性電荷および少なくとも 15 dL/g の RSV を有するアクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第四級コポリマーであることを特徴とする方法。

20

【請求項 7】

請求項 4 に記載の方法であって、第 2 の凝集化剤が、 $0.1 \sim 2 \text{ dL/g}$ の RSV を有するジアリルジメチルアンモニウムクロリドのホモポリマーであることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法であって、1 種以上の微粒子を、第 2 の凝集化剤の添加後に、凝集した分散液に添加することをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 9】

30

請求項 1 に記載の方法であって、充填剤がアニオンとして分散しており、カチオン性凝固剤が分散液に添加されてそのアニオン性電荷を少なくとも部分的に中和した後、第 1 の凝集化剤または微粒子が添加されることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の方法であって、充填剤がアニオンとして分散しており、カチオン性凝固剤が分散液に添加されてそのアニオン性電荷を少なくとも部分的に中和した後、第 1 の凝集化剤または微粒子が添加されることを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法であって、膨潤したデンブンを充填剤粒子の分散液に添加することをさらに含むことを特徴とする方法。

40

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、膨潤したデンブンを、第 1 の凝集化剤の添加前および/または後でならびに第 2 の凝集化剤の添加前に添加することを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 11 に記載の方法であって、膨潤したデンブンは、カチオン性、アニオン性、両性または非イオン性であることを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の方法であって、膨潤したデンブンは、膨潤デンブン - ラテックス組成物であることを特徴とする方法。

【請求項 15】

50

請求項 1 に記載の方法であって、微粒子は、珪酸質材料、シリカを主成分とする粒子、シリカミクロゲル、コロイダルシリカ、シリカゾル、シリカゲル、ポリシリケート、カチオン性シリカ、アルミノシリケート、ポリアルミノシリケート、ボロシリケート、ポリボロシリケート、ゼオライト、および合成または天然に生じる膨潤性粘土、アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子、両性の有機ポリマー微粒子、ならびにそれらの任意の組合せからなるリストから選択される 1 つであることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製紙において使用される充填剤の前凝集に関し、特に、高い充填剤固体 (solid) における限定された制御し得るサイズ分布を有する剪断抵抗性の充填剤フロックの製造が開示される。

10

【背景技術】

【0002】

印刷および筆記用の紙中における充填剤含有率を増加させることは、製品の品質改善ならびに原材料およびエネルギーコストの削減にとって非常な関心事である。しかしながら、セルロース繊維を炭酸カルシウムおよびクレイのような充填剤で置換すると、仕上がったシートの強度が低下する。充填剤含有率が増加する場合のさらに他の問題は、3次元シート構造全体にわたる充填剤の均一な分布の維持の難しさが増すことである。充填剤含有率の増加のこれらの好ましくない効果を減少させるための取り組みは、充填剤を、製紙機械のウェットエンドアプローチシステムにそれらを添加する前に前凝集させることである。

20

【0003】

用語「前凝集」の定義は、充填剤粒子を、それらを凝集させて製紙原料に添加する前に、凝固剤および/または凝集剤による処理により凝集塊に変形することである。凝集処理およびプロセスの剪断力が、製紙原料への添加前にフロックのサイズ分布および安定性を決定する。現代の高速製紙に存在する化学的環境および高い流体剪断速度は、充填剤のフロックが安定で剪断抵抗性であることを必要とする。前凝集処理により提供されるフロックのサイズ分布は、増加した充填剤含有率に伴うシート強度の低下を最小化し、充填剤粒子による光学的効率の減少を最小化して、シートの一様性および印刷性に対する好ましくない影響を最小化するはずである。さらに、系全体が経済的に実現可能でなければならない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 8, 172, 983 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

それ故、高い剪断安定性と狭い粒子サイズ分布の組合せは、充填剤前凝集技術の成功に不可欠である。しかしながら、通常使用されるデンプンを含む、低分子量の凝固剤のみにより形成される充填剤のフロックは、紙機械の高い剪断力下で崩壊する比較的小さい粒子サイズを有する傾向がある。単一の高分子量の凝集剤によって形成された充填剤フロックは、制御が困難な広い粒子サイズ分布を有する傾向があり、粘稠な凝集剤溶液のスラリー中への不十分な混合が主たる理由で、粒子サイズ分布は充填剤固体レベルが高い程さらに悪くなる。したがって、改善された前凝集技術は今なお必要とされている。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本節で記載した技術は、特に断りのない限り、本明細書に引用する如何なる特許、刊行物または他の情報も、本発明に対する「先行技術」であるという容認を構成することを意

50

図されない。それに加えて、本節は、調査が為されたかまたは 37 C . F . R . § 1 . 5 6 (a) において規定された他の直接関係のある情報が存在しないことを意味すると解釈されるべきではない。

【 0 0 0 7 】

少なくとも 1 つの実施形態は、製紙プロセスにおいて使用するための特定の粒子サイズ分布を有する凝集した充填剤粒子の安定な分散液を調製する方法を対象とする。この方法は、a) 充填剤粒子の水性分散液を提供するステップと；b) 第 1 の凝集化剤を、充填剤粒子の著しい凝集を生じさせずに、分散液中で均一に混合するのに十分な量で分散液に添加するステップであり、第 1 の凝集化剤が両性であるステップと；c) 微粒子を、第 1 の凝集化剤の添加前に、それと同時におよび／または後に、ならびに第 2 の凝集化剤の前に、充填剤粒子の著しい凝集を生じさせるのに不十分な量で、分散液に添加するステップと；d) 第 1 の凝集化剤の存在下で、第 2 の凝集化剤を、充填剤粒子の凝集を開始させるのに十分な量で分散液に添加するステップであり、第 2 の凝集化剤が両性の第 1 の凝集化剤の正味の電荷と反対の電荷を有するステップと；e) 凝集した分散液を切断して所望の粒子サイズを有する充填剤フロックの分散液を提供するステップと；f) 製紙原料は存在しない状態で充填剤粒子を凝集させた後、製紙原料にそれらを添加するステップとを含む。

【 0 0 0 8 】

充填剤フロックは、中央値 10 ~ 100 μm の粒子サイズを有していてもよい。充填剤は、沈降炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリンクレイ、タルク、二酸化チタン、アルミナ三水和物、硫酸バリウムおよび水酸化マグネシウム、およびそれらの混合物からなる群から選択することができる。第 1 の凝集化剤は、正味のアニオン性電荷を有していてもよい。第 2 の凝集化剤は、カチオン性であってもよく、および／または(メタ)アクリルアミドと、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEM)、ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、ジエチルアミノエチルアクリレート(DEAEA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEM)またはそれらの第四級アンモニウム型(硫酸ジメチル、塩化メチルまたは塩化ベンジルを用いて形成される)およびそれら混合物とのコポリマーおよびターポリマーからなる群から選択されてもよい。第 2 の凝集化剤は、10 ~ 50 モルパーセントのカチオン性電荷および少なくとも 15 dL / g の RSV を有するアクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第四級コポリマーであってもよく、および／または 0 . 1 ~ 2 dL / g の RSV を有するジアリルジメチルアンモニウムクロリドのホモポリマーであってもよい。この方法は、1 種以上の微粒子を、凝集した分散液に添加してする前に、第 2 の凝集化剤を添加することをさらに含むことができる。この充填剤は、アニオンとして分散して低分子量であってもよく、カチオン性凝固剤が分散液に添加されて少なくとも部分的にそのアニオン性電荷が中和された後、第 1 の凝集化剤または微粒子が添加される。膨潤したデンプンも、充填剤粒子の分散液に添加することができる。膨潤したデンプンは、カチオン性、アニオン性、両性または非イオン性であってもよく、および／または膨潤デンプン - ラテックス組成物であってもよい。微粒子は、珪酸質材料、シリカを主成分とする粒子、シリカミクロゲル、コロイダルシリカ、シリカゾル、シリカゲル、ポリシリケート、カチオン性シリカ、アルミノシリケート、ポリアルミノシリケート、ポロシリケート、ポリポロシリケート、ゼオライト、および合成または天然に生じる膨潤性粘土、アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子、両性の有機ポリマー微粒子、およびそれらの任意の組合せからなるリストから選択される 1 品目であってもよい。

【 0 0 0 9 】

少なくとも 1 つの実施形態は、本明細書に記載されたように調製された充填剤フロックを組み込んでいる紙製品を対象とする。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

以下の定義は、本出願において使用される用語、および特に請求項がどのように解釈されるべきかを決定するために提供される。定義の体系化は単に便宜上であり、特定のカタ

10

20

30

40

50

ゴリーに対する定義の如何なるものも限定することは意図されない。本出願においては、これらの用語の定義は、以下のようである。

【 0 0 1 1 】

「凝固剤」は、凝集剤より高い電荷密度およびより低い分子量を有する物質の組成物を意味し、それはつまり微細に分割されて懸濁された粒子を含有する液体に添加されて、イオンの電荷を中和する機構を通じて固体を不安定化して凝集させる。

【 0 0 1 2 】

「凝集剤」は、低電荷密度および高分子量（1,000,000を超える）を有する物質の組成物を意味し、それは微細に分割されて懸濁された粒子を含有する液体に添加された場合、粒子間架橋の機構を通じて固体を不安定化して凝集させる。

10

【 0 0 1 3 】

「凝集化剤」は、それが液体に添加された場合、液体中のコロイド状の微細懸濁粒子を不安定化して凝集させる物質組成物を意味し、凝集剤および凝固剤は凝集化剤であり得る。

【 0 0 1 4 】

「GCC」は、重質炭酸カルシウムを意味し、それは天然に生じる炭酸カルシウム岩石を粉砕することにより製造される。

「PCC」は、合成で製造された沈降炭酸カルシウムを意味する。

【 0 0 1 5 】

「微粒子」は、サイズが0.1 μmと100 μmの間の粒子を意味し、それは、ケイ素、セラミックス、ガラス、ポリマー、および金属を含むいくつかの材料をから構成されることができて、微粒子は、同様なマクロスケールのサイズのものより大きな表面積対体積比を有するので、それらの挙動は全く異なり得る。

20

【 0 0 1 6 】

上の定義または本出願中の他の箇所で述べる記載が、辞書または参考文献により本出願中に引用して援用した供給源で述べられている通常使用される意味（明確にまたは暗黙に）と一致しない事象において、本出願および特に請求項の用語は、通常の定義辞書の定義、または参考文献により組み込まれた定義に従うのではなく、本出願における定義または説明に従って解釈されると理解される。前記を踏まえると、用語が辞書によって解釈できて初めて理解され得る場合には、用語が、Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition, (2005)、(Wiley, John & Sons, Inc.により出版)によって定義されているならば、この定義は用語が請求項においてどのように定義されるべきであるかを規制するであろう。

30

【 0 0 1 7 】

少なくとも1つの実施形態は、製紙プロセスにおいて使用するための特定の粒子サイズ分布を有する凝集した充填剤粒子の安定な分散液を調製する方法を対象とする。第1の凝集化剤は、充填剤粒子の水性分散液に、分散液と均一に混合するが充填剤粒子の著しい凝集も生じさせない量および条件で添加される。第1の凝集化剤を添加する前、最中または後のいずれかで、微粒子は分散液に添加される。第1の凝集化剤および微粒子の両方が添加された後、第2の凝集化剤が、第1の凝集化剤の存在下で充填剤粒子の凝集を開始させるのに十分な量および条件で、分散液に添加される。少なくとも1つの実施形態において、第1の作用剤および第2の作用剤のタイプならびにそれらの使用および/または添加の方法は、米国特許第8,088,213号に記載された方法および手順のいずれかおよび全てに従う。

40

【 0 0 1 8 】

場合により、凝集した分散液は、切断されて最適の粒子サイズを有する充填剤フロックの分散液を提供することができる。

【 0 0 1 9 】

微粒子は製紙プロセスにおいて以前から使用されているが、この様式におけるそれらの

50

使用は全く新規である。いくつかの先行技術のプロセスにおいて、微粒子は濡れた端部に添加されて、繊維充填剤の混合物から材料が損失することを防止する。本発明においては、しかしながら、微粒子は、紙を作製するために使用される繊維と分散液が接触する前に、充填剤の分散液に添加される。

【0020】

本発明は、狭い粒子サイズと同時に最適の高い剪断安定性を有することを目標とする充填剤分散液を調製する方法を使用する以前の微粒子（米国特許出願公開第2009/0267258号のものなど）とも異なって、微粒子を使用した。これらの以前の方法では、第2の（凝集開始）凝集化剤の後に微粒子が使用された。本発明においては、微粒子は、凝集が開始される前に分散液に添加される。これは、本発明は、これらの微粒子のこれまで知られていなかった性質を使用するからである。

10

【0021】

微粒子は、凝集化剤と強く相互作用することにより凝集を促進して、生じる粒子の集塊を強化することが知られている。したがって、微粒子が、関連のある2つの卓越性（剪断強度および粒子サイズ）の1つだけ（剪断強度）を助長することは以前から知られていた。

【0022】

本発明は、しかしながら、微粒子は、いかなる凝集も生じることなく充填剤粒子と良い相互作用を行えるという新たに見出された事実を使用する。理論または筋書きにとらわれることなく、微粒子は、充填剤粒子の表面に非常に硬い「アンカー部位」を形成すると考えられる。これらのアンカー部位はブロックを形成するポリマーよりはるかに硬いので、それらは曲げに抵抗して、凝集化剤によってその場に固定された凝集塊よりもはるかにしっかりとポリマー凝集塊を充填剤粒子上に保持する。したがって、本発明の方法では、上記の2つの卓越性の他方を促進する微粒子を使用して、凝集塊サイズを増大させる。

20

【0023】

少なくとも1つの実施形態において、微粒子は、珪酸質材料およびポリマー微粒子を含む。代表的な珪酸質材料として、シリカを主成分とする粒子、シリカミクロゲル、コロイダルシリカ、シリカゾル、シリカゲル、ポリシリケート、カチオン性シリカ、アルミノシリケート、ポリアルミノシリケート、ボロシリケート、ポリボロシリケート、ゼオライト、および合成または天然に生じる膨潤性粘土が挙げられる。膨潤性粘土は、ベントナイト、ヘクトライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、モルマイト、アタパルジャイト、およびセピオライトであってもよい。適当な代表的微粒子は、製品PosiTEK 8699（Nalco Company、Naperville イリノイ州による製造）である。

30

【0024】

本発明に有用なポリマー微粒子には、アニオン性、カチオン性、または両性の有機微粒子が含まれる。これらの微粒子は、典型的には、水に有限の溶解性を有し、架橋されていてもよく、750nm未満の非膨潤粒子サイズを有する。

【0025】

アニオン性有機微粒子として、米国特許第6,524,439号に記載され、アクリルアミドポリマー微粒子を加水分解することにより、または（メタ）アクリル酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート、スルホエチル-（メタ）アクリレート、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸もしくは他の二塩基性酸またはそれらの塩もしくはそれらの混合物のようなアニオン性モノマーを重合することにより作製されるものが挙げられる。これらのアニオン性モノマーは、（メタ）アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルメチルアセトアミド、N-ビニルメチルホルムアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、およびそれらの混合物などの非イオン性モノマーと共重合させることもできる。

40

【0026】

50

カチオン性有機微粒子として、米国特許第 6, 524, 439 号に記載され、およびジアルキルアルキルアンモニウムハロゲン化物、アクリルオキシアルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルアミノアルキル化合物の(メタ)アクリレート、およびそれらの塩および四級化物などのモノマーおよび、N, N - ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドおよびN, N - ジメチルアミノエチルアクリレートの酸の塩または第四級塩等のモノマーを重合することにより作製されるものが挙げられる。これらのカチオン性モノマーは、(メタ)アクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド、N, N - ジアルキルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、N - ビニルメチルアセトアミド、N - ビニルメチルホルムアミド、酢酸ビニル、N - ビニルピロリドン、およびそれらの混合物などの非イオン性モノマーと共重合させることもできる。

10

【0027】

両性の有機微粒子は、上のリストに挙げたアニオン性モノマーの少なくとも1種、上のリストに挙げたカチオン性モノマーの少なくとも1種および、場合により、上のリストに挙げた非イオン性モノマーの少なくとも1種の組合せを重合することにより作製される。

【0028】

有機微粒子中におけるモノマーの重合は、典型的には、多官能性架橋剤の存在下で行われる。これらの架橋剤は、米国特許第 6, 524, 439 号において少なくとも2つの二重結合、二重結合と1つの反応性基、または2つの反応性基を有するとして記載されている。これらの架橋剤の例は、N, N - メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N - ビニルアクリルアミド、ジビニルベンゼン、トリアリルアンモニウム塩、N - メチルアリルアクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アクロレイン、メチロールアクリルアミド、グリオキサールのようなジアルデヒド、ジエポキシ化合物、およびエピクロロヒドリンである。

20

【0029】

一実施形態において、微粒子投入量は、0.21 b / トン(処理される充填剤)と81 b / トン(処理される充填剤)の間である。一実施形態において、微粒子投入量は、0.51 b / トン(処理される充填剤)と4.01 b / トン(処理される充填剤)の間である。これらの投入量は、乾燥充填剤の2000ポンド当たりの微粒子の有効なポンドにあてはまる。

30

【0030】

少なくとも1つの実施形態において、この方法は充填剤粒子を膨潤したデンプンと接触させることも含む。米国特許第 2, 805, 966 号、第 2, 113, 034 号、第 2, 328, 537 号、および第 5, 620, 510 号に記載されたように、デンプンスラリーがスチーム調理器中で制御された温度(および場合により制御されたpH)条件下で加熱されると、デンプンは、破裂せずに大量の水を吸収することができる。そのような膨潤したデンプンの添加も本発明に使用される充填剤フロックのサイズを増大させることができる。少なくとも1つの実施形態において、膨潤したデンプンは、米国特許第 8, 298, 508 号および国際特許出願 WO / 97 / 46591 号に記載された1種以上の架橋されたデンプンなどである。

40

【0031】

少なくとも1つの実施形態において、充填剤粒子に添加された膨潤したデンプンおよび/またはその使用法は、米国特許出願第 2010 / 0078138 号に記載された膨潤デンプン - ラテックス組成物および方法のいずれか1つによる。

【0032】

例として、膨潤デンプン - ラテックス組成物は、共添加剤の存在または不在下で、バッチもしくはジェットクッカー中で、またはデンプンの懸濁液およびラテックスと熱水との混合により、適当に調製される。所定のデンプンについて、膨潤は、膨潤したデンプン顆粒の破裂を避けるために、温度、pH、混合および混合時間の制御された条件下で行われる。組成物は、充填剤懸濁液に急速に添加され、それは次に紙ファーマニッシュに、製紙機

50

械の手前の点またはヘッドボックスで導入される。乾燥作業中に充填剤粒子を含む保持された膨潤したデンプンの顆粒は破裂して、それによりアミロペクチンおよびアミロースの高分子を遊離させてシートの固体成分に結合させる。

【 0 0 3 3 】

膨潤したデンプンとラテックスの組合せは、酸性、中性またはアルカリ性環境下における充填剤処理で 사용할 ことができる。少なくとも 1 つの実施形態において、充填剤は、膨潤デンプン - ラテックス組成物で処理され、共添加剤の添加または無添加で作製されて、それから紙スラリーに添加される。充填剤粒子は凝塊化して凝塊化した充填剤粒子は微細繊維および繊維の表面に吸着し、仕上げにおいてそれらの急速な凝集を生じさせる。

【 0 0 3 4 】

少なくとも 1 つの実施形態において、膨潤デンプン - ラテックス組成物は、ラテックスを未加熱のデンプンに添加し、続いてゲル化点より少し低い温度で部分的に加熱して膨潤したデンプンを生成させることによって作製される。

【 0 0 3 5 】

少なくとも 1 つの実施形態において、1 種以上の膨潤したデンプン組成物（膨潤デンプン - ラテックス組成物を含む）は、充填剤分散液に、微粒子が添加される前またはそれと同時に、第 1 の凝集化剤が添加される前またはそれと同時に、第 2 の凝集化剤が添加される前またはそれと同時に、第 2 の凝集化剤が添加された後に、およびそれらの任意の組合せで添加される。

【 0 0 3 6 】

本発明において有用な充填剤は周知であり市販されている。それらは、典型的には、乳白度または輝度を増強するために、平滑性を増大させるために、または紙または板紙シートのコストを低減するために使用される任意の無機または有機粒子または顔料を含む。代表的な充填剤として、炭酸カルシウム、カオリンクレイ、タルク、二酸化チタン、アルミナ三水和物、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。炭酸カルシウムには、乾燥または分散したスラリー形態にある G C C、チョーク、任意の形態の P C C、および分散したスラリー形態にある P C C が含まれる。G C C および P C C スラリーのいくつかの例は、同時係属米国特許出願第 1 2 / 3 2 3 , 9 7 6 号に示されている。G C C または P C C の分散したスラリー形態は、典型的には、ポリアクリル酸ポリマー分散剤またはポリリン酸ナトリウム分散剤を使用して製造される。これらの分散剤の各々は、かなりのアニオン性電荷を炭酸カルシウム粒子に付与する。カオリンクレイのスラリーも、ポリアクリル酸ポリマーまたはポリリン酸ナトリウムを使用して分散することができる。

【 0 0 3 7 】

一実施形態において、充填剤は、炭酸カルシウムおよびカオリンクレイおよびそれらの組合せから選択される。

【 0 0 3 8 】

一実施形態において、充填剤は、沈降炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウムおよびカオリンクレイ、およびそれらの混合物から選択される。

【 0 0 3 9 】

第 1 の凝集化剤は、カチオン荷電充填剤と共に使用される場合、好ましくはカチオン性ポリマー凝集剤であり、アニオンにより荷電された充填剤と共に使用される場合はアニオン性である。しかしながら、それは、それが均一に混合して著しい凝集を生じさせずに高固体スラリーになる限り、アニオン性、非イオン性、双性イオン性、または両性であってもよい。

【 0 0 4 0 】

「著しい凝集を生じさせずに」の定義は、第 1 の凝集化剤の存在下で充填剤の凝集がないか、または第 2 の凝集化剤の添加で生成するものより小さい、中程度の剪断の条件下で不安定なフロックの形成があることである。中程度の剪断とは、6 0 0 m l のピーカー中で 3 0 0 m l の試料を、直径 5 c m の、4 枚刃付きのタービンインペラーを備えた I K A R E 1 6 攪拌モーター使用して 8 0 0 r p m で混合することにより提供される剪断と定

10

20

30

40

50

義される。この剪断は、現代の製紙機械のアプローチシステムに存在するものと同様であるべきである。

【 0 0 4 1 】

適当な凝集剤は、1, 0 0 0, 0 0 0を超え、しばしば5, 0 0 0, 0 0 0を超える分子量を一般的に有する。

【 0 0 4 2 】

ポリマー凝集剤は、典型的には、1種以上のカチオン性、アニオン性または非イオン性のモノマーのビニル付加重合により、1種以上のカチオン性モノマーと1種以上の非イオン性モノマーの共重合により、1種以上のアニオン性モノマーと1種以上の非イオン性モノマーの共重合により、1種以上のカチオン性モノマーと1種以上のアニオン性モノマーおよび場合により1種以上の非イオン性モノマーとの両性のポリマーを生成する共重合により、または1種以上の双性イオン性モノマーおよび場合により1種以上の非イオン性モノマーの双性イオン性ポリマーを形成する重合により調製される。1種以上の双性イオン性モノマーおよび場合により1種以上の非イオン性モノマーも、1種以上のアニオン性またはカチオン性モノマーと共重合させることができ、双性イオン性ポリマーにカチオン性またはアニオン性電荷を付与する。適当な凝集剤は、一般的に80モルパーセント未満およびしばしば40モルパーセント未満の電荷含有率を有する。

【 0 0 4 3 】

カチオン性ポリマーの凝集剤は、カチオン性モノマーを使用して形成することができるが、ある種の非イオン性ビニル付加ポリマーを反応させてカチオン荷電ポリマーを生成させることも可能である。このタイプのポリマーとしては、ポリアクリルアミドとジメチルアミンおよびホルムアルデヒドとを反応させてマンニツヒ誘導体を生成させることによって調製されたものが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

同様に、アニオン性ポリマーの凝集剤は、アニオン性モノマーを使用して形成することができるが、ある種の非イオン性ビニル付加ポリマーを変形して荷電したアニオン性ポリマーを形成させることも可能である。このタイプのポリマーは、例えば、ポリアクリルアミドの加水分解により調製されたものを含む。

【 0 0 4 5 】

凝集剤は、固体形態で、水性溶液として、油中水型エマルジョンとして、または水中の分散液として調製することができる。代表的なカチオン性ポリマーとして、(メタ)アクリルアミドとジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEM)、ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、ジエチルアミノエチルアクリレート(DEAEA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEM)または硫酸ジメチル、塩化メチルもしくは塩化ベンジルを用いて作製されたそれらの第四級アンモニウム型とのコポリマーおよびターポリマーが挙げられる。代表的なアニオン性ポリマーとして、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムおよび/または2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)とのコポリマーまたは加水分解されてアクリルアミド基の一部がアクリル酸に変換されたアクリルアミドホモポリマーが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

一実施形態において、凝集剤は少なくとも3 d L / g の R S V を有する。

【 0 0 4 7 】

一実施形態において、凝集剤は少なくとも10 d L / g の R S V を有する。

【 0 0 4 8 】

一実施形態において、凝集剤は少なくとも15 d L / g の R S V を有する。

【 0 0 4 9 】

本明細書において使用する「R S V」は、還元比粘度を表す。実質的に線状で且つ十分溶媒和された一連のポリマー同族体内において、希薄ポリマー溶液についての「還元比粘度(R S V)」測定は、ポール J . フローリーによるD e t e r m i n a t i o n o f M o l e c u l a r W e i g h t s , p a g e s 2 6 6 - 3 1 6 , P r i n c i

10

20

30

40

50

ples of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, ニューヨーク州, Chapter VII (1953) に従ったポリマー鎖長および平均分子量の表示である。RSVは、所定のポリマー濃度および温度で測定されて、以下のように計算される：

$$RSV = [(\eta / \eta_0) - 1] / c$$

[式中、 η = ポリマー溶液の粘度、 η_0 = 同じ温度における溶媒の粘度および c = 溶液中のポリマーの濃度]。

【0050】

濃度「 c 」の単位は（グラム / 100 ml または g / デシリットル）である。それ故、RSVの単位はdl / gである。特に断りのない限り、1.0モルの硝酸ナトリウム溶液がRSVを測定するために使用される。この溶媒におけるポリマー濃度は0.045 g / dlである。RSVは、30 で測定される。粘度 および η_0 は、サイズ75のキャノンウッペローデセミクロ希釈粘度計を使用して測定される。粘度計は、 30 ± 0.02 に調節された恒温浴中で完全に垂直な位置に据え付けられる。本明細書に記載されたポリマーについてのRSVの計算における典型的な固有の誤差は約0.2 dl / gである。シリーズ内の2つのポリマー同族体が同様なRSVを有する場合、それは、それらが同様な分子量を有することを示す。

【0051】

上で論じたように、第1の凝集化剤は、充填剤粒子の著しい凝集を生じさせずに分散液中で均一に混合するために十分な量で添加される。一実施形態において、第1の凝集化剤投入量は0.2と6.0 lb / トン（処理される充填剤）の間である。一実施形態において、凝集剤の投入量は、0.4と3.0 lb / トン（処理される充填剤）の間である。本発明の目的に対して、「lb / トン」は、投入量の単位であり、それは充填剤の2,000ポンド当たりの有効なポリマー（凝固剤または凝集剤）のポンドを意味する。

【0052】

第2の凝集化剤は、第1の凝集化剤の存在下で充填剤の凝集を開始させることができる任意の材料であってよい。一実施形態において、第2の凝集化剤は、凝固剤、凝集剤およびそれらの混合物から選択される。

【0053】

適当な凝固剤は、一般的に凝集剤より低い分子量を有し、且つカチオン性電荷基のより高い密度を有する。本発明において有用な凝固剤は周知であり、市販されている。それらは無機であっても有機であってもよい。代表的な無機凝固剤として、アラム、アルミン酸ナトリウム、ポリアルミニウム塩化物またはPAC（それらは、アルミニウムクロロヒドロキシド、アルミニウムヒドロキシド塩化物、およびポリアルミニウムヒドロキシクロリドという名で呼ばれることもある）、硫酸化されたポリアルミニウム塩化物、ポリアルミニウムシリカ硫酸塩、硫酸第二鉄、塩化第二鉄等およびそれらのブレンドが挙げられる。

【0054】

多くの有機凝固剤は縮合重合によって形成される。このタイプのポリマーの例には、エピクロロヒドリン - ジメチルアミン（EPI - DMA）コポリマー、およびアンモニアで架橋されたEPI - DMAコポリマーが含まれる。

【0055】

さらなる凝固剤は、二塩化エチレンとアンモニアとのポリマーまたは二塩化エチレンとジメチルアミンとのポリマーに、アンモニア、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミンなどの多官能性アミンと二塩化エチレンまたはアジピン酸のような多官能性酸との縮合ポリマーおよびメラミンホルムアルデヒド樹脂などの縮合反応により作製されたポリマーを添加したものまたは添加しないものを含む。

【0056】

さらなる凝固剤として、（メタ）アクリルアミド、ジアリル - N, N - 二置換アンモニウムハロゲン化物、ジメチルアミノエチルメタクリレートおよびその第四級アンモニウム塩、ジメチルアミノエチルアクリレートおよびその第四級アンモニウム塩、メタクリルア

10

20

30

40

50

ミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアリルメチル（ - プロピオンアミド）アンモニウムクロリド、（ - メタクリロイルオキシエチル）トリメチルアンモニウムメチルスルフェート、四級化されたポリビニルラクタム、ビニルアミン、およびマンニヒまたは第四級マンニヒ誘導体を生成するように反応したアクリルアミドまたはメタクリルアミドのポリマー、コポリマー、およびターポリマーなどのカチオン荷電ビニル付加ポリマーが挙げられる。適当な第四級アンモニウム塩は、塩化メチル、硫酸ジメチル、または塩化ベンジルを使用して生成させることができる。ターポリマーは、ポリマーの全体的電荷がカチオン性である限り、アクリル酸または 2 - アクリルアミド 2 - メチルプロパンスルホン酸などのアニオン性モノマーを含んでいてもよい。ビニル付加および縮合の両方のこれらのポリマーの分子量は、数百という低さから数百万という高さまでの範囲にわたる。

10

【 0 0 5 7 】

第 2 の凝集化剤として有用な他のポリマーには、カチオン性、アニオン性、または両性のポリマーが含まれ、それらの化学的性質は凝集剤として上で説明した。これらのポリマーと凝集剤の間の区別は主として分子量である。

【 0 0 5 8 】

第 2 の凝集化剤は、単独でまたは 1 種以上の追加の第 2 の凝集化剤との組合せで使用することができる。一実施形態において、第 2 の凝集化剤の添加に続いて、1 種以上の微粒子が、凝集した充填剤スラリーに添加される。

【 0 0 5 9 】

20

第 2 の凝集化剤は、第 1 の凝集化剤の存在下で充填剤粒子の凝集を開始させるのに十分な量で分散液に添加される。一実施形態において、第 2 の凝集化剤の投入量は、0 . 2 と 8 . 0 l b / トン（処理される充填剤）の間である。一実施形態において、第 2 の成分の投入量は 0 . 5 と 6 . 0 l b / トン（処理される充填剤）の間である。

【 0 0 6 0 】

一実施形態において、1 種以上の微粒子が剪断に先立って凝集した分散液に添加されてもよく、追加の凝集および / または狭い粒子サイズ分布を提供する。

【 0 0 6 1 】

一実施形態において、第 2 の凝集化剤と第 1 の凝集化剤とは電荷が反対である。

【 0 0 6 2 】

30

一実施形態において、第 1 の凝集化剤はカチオン性であり、第 2 の凝集化剤はアニオン性である。

【 0 0 6 3 】

一実施形態において、第 1 の凝集化剤は、アクリルアミドのジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEM）またはジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）およびそれらの混合物とのコポリマーから選択される。

【 0 0 6 4 】

一実施形態において、第 1 の凝集化剤は、アクリルアミドとジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）のコポリマーであり、5 ~ 50 モル % のカチオン性電荷含有率および 15 d L / g 超の R S V を有する。

40

【 0 0 6 5 】

一実施形態において、第 2 の凝集化剤は、部分的に加水分解されたアクリルアミド、およびアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムのコポリマーからなる群から選択される。

【 0 0 6 6 】

一実施形態において、第 2 の凝集化剤は、アクリルアミド - アクリル酸ナトリウムコポリマーであり、5 ~ 40 モルパーセントのアニオン性電荷および 0 . 3 ~ 5 d L / g の R S V を有する。

【 0 0 6 7 】

一実施形態において、第 1 の凝集化剤はアニオン性であり、第 2 の凝集化剤はカチオン性である。

50

【 0 0 6 8 】

－実施形態において、第 1 の凝集化剤は、部分的に加水分解されたアクリルアミド、およびアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムのコポリマーからなる群から選択される。

【 0 0 6 9 】

－実施形態において、第 1 の凝集化剤は、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムのコポリマーであり、5 ～ 75 モルパーセントのアニオン性電荷および少なくとも 15 d L / g の R S V を有する。

【 0 0 7 0 】

－実施形態において、第 2 の凝集化剤は、エピクロロヒドリン - ジメチルアミン (E P I - D M A) コポリマー、アンモニアで架橋された E P I - D M A コポリマー、およびジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハロゲン化物のホモポリマーからなる群から選択される。

10

【 0 0 7 1 】

－実施形態において、第 2 の凝集化剤は、0 . 1 ～ 2 d L / g の R S V を有するジアリルジメチルアンモニウムクロリドのホモポリマーである。

【 0 0 7 2 】

－実施形態において、第 2 の凝集化剤は、アクリルアミドのジメチルアミノエチルメタクリレート (D M A E M) またはジメチルアミノエチルアクリレート (D M A E A) およびそれらの混合物とのコポリマーから選択される。

【 0 0 7 3 】

－実施形態において、第 2 の凝集化剤は、アクリルアミドとジメチルアミノエチルアクリレート (D M A E A) のコポリマーであり、5 ～ 50 モル % のカチオン性電荷含有率および 15 d L / g 超の R S V を有する。

20

【 0 0 7 4 】

本発明による充填剤フロックの分散液は、製紙仕上げへのそれらの添加に先立って調製される。これは、バッチ方式でまたは連続様式で行うことができる。これらのスラリー中の充填剤濃度は、典型的には 80 質量 % 未満である。それはさらに典型的には 5 質量 % と 65 質量 % の間である。

【 0 0 7 5 】

バッチプロセスは、上付き型のプロペラ混合機を備えた大きい混合槽からなっているもよい。充填剤スラリーは混合槽に装填され、所望量の第 1 の凝集化剤が、連続した混合下でスラリーに供給される。スラリーと凝集剤とは、第 1 の凝集化剤を系全体に均一に分布させるのに十分な時間、使用される混合エネルギーに依存して典型的には約 10 から 60 秒間混合される。次に、所望量の第 2 の凝集化剤が添加されて、その間、充填剤フロックを崩壊させるのに十分な混合速度で、使用される混合エネルギーに依存して混合時間を典型的には数秒から数分に増加させながら攪拌する。微粒子は、第 2 の凝集化剤に先立って、充填剤スラリーに、第 1 の凝集化剤を添加する前に、それと同時におよび / または後に添加される。場合により、微粒子は第 2 の凝集化剤の後で添加される。微粒子の添加により充填剤フロックの剪断安定性は向上し、フロックの粒子サイズ分布は狭くなる。充填剤フロックの適当なサイズ分布が得られたら、混合速度は、フロックが安定なレベルに下げる。次に、この凝集した充填剤のバッチはさらに大きい混合槽に移されて、十分な混合により充填剤フロックは分散液中で均一に懸濁されて保たれる。凝集した充填剤は、この混合槽から製紙仕上げにポンプで輸送される。

30

40

【 0 0 7 6 】

連続プロセスにおいては、所望量の第 1 の凝集化剤が充填剤を含有するパイプ中にポンプ輸送されて、必要であればインラインのスタティックミキサーで混合される。充填剤と凝集剤の適切な混合を可能にするのに十分な長さのパイプまたは混合容器が含まれた後、適当量の第 2 の凝集化剤を注入することができる。次に、第 2 の凝集化剤が充填剤を含有するパイプ中にポンプ輸送されて、必要であれば、インラインのスタティックミキサーを用いて混合される。微粒子が充填剤スラリーを含有するパイプ中にポンプ輸送されて、必

50

要であれば、インラインスタティックミキサーを用いて混合される。添加点は、第1の凝集化剤をポンプ輸送する前、それと同時および／または後であり、第2の凝集化剤の添加前である。場合により、微粒子は第2の凝集化剤の後でポンプ輸送される。微粒子の添加により、充填剤フロックの剪断安定性は向上し、フロックの粒子サイズ分布は狭くなる。次に、充填剤フロックの所望のサイズ分布を得るために高速混合が必要とされる。混合デバイスの剪断速度または混合時間のいずれかを調節することにより、フロックのサイズ分布を制御することができる。連続プロセスは、それ自体、固定した体積のデバイスにおいて調節可能な剪断速度を使用することができる。そのような1つのデバイスが、米国特許第4,799,964号に記載されている。このデバイスは、速度が調節可能な遠心ポンプであり、それは、その遮断圧力を超える背圧で作動する場合、ポンプ輸送容量のない機械的剪断デバイスとしてとしてはたらく。他の適当な剪断デバイスには、調節可能な圧力低下を有するノズル、タービンタイプの乳化デバイス、または固定体積の容器中の速度が調節可能な高強度混合機が含まれる。剪断後、凝集した充填剤スラリーは製紙仕上げに直接供給される。

10

【0077】

上記のバッチプロセスおよび連続プロセスは両方共、サイズが大きすぎる充填剤フロックを除去するためのフィルタまたはスクリーンを使用することができる。これは、紙またはボール紙中に大きい充填剤フロックが含まれることから生じる可能性としての機械操作性および紙品質の問題を排除する。

【0078】

20

一実施形態において、充填剤フロックの粒子サイズの中央値は少なくとも10 μm である。一実施形態において、充填剤フロックの粒子サイズの中央値は10 μm と100 μm の間である。一実施形態において、充填剤フロックの粒子サイズの中央値は10 μm と70 μm の間である。

【0079】

少なくとも1つの実施形態において、本発明は、米国特許出願第12/975,596号に記載された少なくとも1種の組成物および／または少なくとも1つの方法を使用して実施される。少なくとも1つの実施形態において、本発明は、米国特許第8,088,213号に記載された少なくとも1種の組成物および／または少なくとも1つの方法を使用して実施される。少なくとも1つの実施形態において、本発明は、米国特許第8,172,983号に記載された少なくとも1種の組成物および／または少なくとも1つの方法を使用して実施される。

30

【実施例】

【0080】

前述のことは、以下の実施例を参照することによりさらによく理解することができるが、これらの実施例は例示の目的で提示され、本発明の範囲を限定することは意図されない。

【0081】

実験方法

充填剤凝集の実験においては、充填剤スラリーを、水道水で固体10%に希釈して、300 mLのこの希釈されたスラリーを500 mLのガラスビーカーに入れた。攪拌を少なくとも30秒実施してから任意の化学的添加剤を添加した。攪拌機は、R1342、50 mm、4枚刃プロペラを備えたIKA（登録商標）EUROSTARデジタル上付き型混合機であった（両方共IKA（登録商標）Works, Inc.（Wilmington、ノースカロライナ州、米国）から入手できる）。最終のフロックサイズ分布をMalvern Instruments Ltd.（Southborough、マサチューセッツ州、米国）からのMalvern Mastersizer Microを使用してレーザ光散乱によりキャラクタライズした。分析は、多分散モデルおよびプレゼンテーション4PADを使用して実施した。このプレゼンテーションは、充填剤の屈折率について1.60の実成分および0の虚成分および連続相としての水について1.33の屈折率

40

50

を仮定している。分布の特性は、体積を加重したフロックサイズの中央値 $D(V, 0.5)$ および

【数 1】

$$\text{スパン} = \frac{D(V, 0.9) - D(V, 0.1)}{D(V, 0.5)}$$

として定義される分布のスパンによって示した。

【0082】

式中、 $D(V, 0.1)$ 、 $D(V, 0.5)$ 、および $D(V, 0.9)$ は、充填剤フロックの体積における 10%、50%、および 90% 以上の直径として、それぞれ定義される。スパンの値が小さいほど均一な粒子サイズ分布であることを示し、それは製紙においてより優れた性能を有すると考えられる。各実施例について $D(V, 0.5)$ およびスパンの値を表 I および II でリストにした。

10

【0083】

(実施例 1)

使用した充填剤は、偏三角面体の沈降炭酸カルシウム (PCC) の乾燥粉末 (Specialty Minerals Inc. (Bethlehem、ペンシルバニア州、米国) から Albacar HO として入手できる) であった。この PCC 粉末を、水道水に 10% 固体で分散した。スラリーを 800 rpm で攪拌し、少量の試料を採取し、Malvern Mastersizer を使用して粒子サイズ分布を測定した。実験では、
a) 凝集化剤 DEV 115 (これは、約 32 dL/g の RSV および 29 モルパーセントの電荷含有率を有する市販のアニオン性アクリル酸ナトリウム - アクリルアミドコポリマーであり、Nalco Company (Naperville、イリノイ州、米国) から入手できる)、
b) 凝集化剤 DEV 125 (これは、約 25 dL/g の RSV および 10 モルパーセントの電荷含有率を有する、市販のカチオン性アクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレート - メチルクロリド第四級塩コポリマーであり、Nalco Company (Naperville、イリノイ州、米国) から入手できる)、および
c) 微粒子 Nalco - 8699 (これは、Nalco Company (Naperville、イリノイ州、米国) から入手できる市販のコロイダルシリカ分散液である) を使用した。

20

30

【0084】

表 1 中の結果は、未処理の PCC は、粒子サイズの中央値が $3.75 \mu\text{m}$ およびスパンが 1.283 の単峰性の粒子サイズ分布を有したことを示す。10% PCC スラリーを 800 rpm で 30 秒混合した後、注射器を使用して 1.51 b/トンの Nalco DEV 115 をスラリーにゆっくり添加し、続いて 1.01 b/トンの Nalco DEV 125 をさらに他の注射器を使用してゆっくり添加した。DEV 125 の添加後、1 つの充填剤試料を粒子サイズ測定のために採取し (時間 = 0 分)、次に攪拌速度を 1500 rpm に上げて 8 分間保った。試料を 2 分毎の間隔で採取して粒子サイズ分布を測定した (時間 = 2、4、6 および 8 分)。この剪断は、充填剤フロックの安定性を評価する目的で行った。結果は表 1 に示す。

40

【0085】

(実施例 2)

実験 1 を、微粒子を処理プログラムにおける成分の 1 つとして繰り返した。0.51 b/トンの Nalco - 8699 を添加した後 DEV 115 を添加した。

【0086】

(実施例 3)

実験 1 を、微粒子を処理プログラムにおける成分の 1 つとして繰り返した。1.01 b/トンの Nalco - 8699 を添加した後 DEV 115 を添加した。

【0087】

(実施例 4)

50

実験 1 を、微粒子を処理プログラムにおける成分の 1 つとして繰り返した。1.51 b / トンの Na l c o - 8 6 9 9 を添加した後 D E V 1 1 5 を添加した。

【 0 0 8 8 】

(実施例 5)

実験 1 を、微粒子を処理プログラムにおける成分の 1 つとして繰り返した。1.01 b / トンの Na l c o - 8 6 9 9 を、D E V 1 1 5 の添加後であるが D E V 1 2 5 の前に添加した。

【 0 0 8 9 】

(実施例 6)

実験 1 を、微粒子を処理プログラムにおける成分の 1 つとして繰り返した。1.01 b / トン Na l c o - 8 6 9 9 を D E V 1 2 5 の添加後に添加した。 10

【 0 0 9 0 】

(実施例 7)

実験 1 を、微粒子を処理プログラムにおける成分の 1 つとして繰り返した。1.01 b / トンの Na l c o - 8 6 9 9 および 1.51 b / トンの D E V 1 1 5 を予め混合した後充填剤スラリーに添加し、続いて D E V 1 2 5 を添加した。

【 0 0 9 1 】

【表 1】

表 1 異なった化学的プログラムによって形成されて、1500rpm で種々の時間剪断された PCC(沈降炭酸カルシウム)フロックの粒子サイズの分布特性

実験	時間 (分)	スパン	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)
PCC、 未処理	0	1.283	1.97	3.75	6.78
1	0	0.916	95.26	188.13	267.59
	2	1.803	21.26	58.14	126.06
	4	1.849	14.94	41.5	91.69
	6	1.882	12.49	34.76	77.91
	8	1.890	11.08	30.71	69.12
2	0	0.946	92.69	169.24	252.87
	2	1.617	24.7	57.99	118.49
	4	1.655	17.91	41.92	87.29
	6	1.688	14.9	34.64	73.36
	8	1.695	13.06	30.36	64.53
3	0	0.837	104.51	197.7	269.9
	2	1.663	27.74	66.15	137.74
	4	1.678	19.69	46.96	98.49
	6	1.693	16.42	38.98	82.43
	8	1.694	14.55	34.39	72.8
4	0	0.831	102.98	196.94	266.56
	2	1.758	30.99	86.86	183.69
	4	1.944	20.1	59.87	136.48
	6	1.942	15.77	48.19	109.36
	8	1.974	14.01	42.6	98.1
5	0	0.995	82.66	163.61	245.52
	2	1.808	22.98	60.79	132.91
	4	1.838	16.45	43.4	96.2
	6	1.862	13.71	35.96	80.65
	8	1.859	12.23	31.73	71.22
6	0	0.748	119.7	216.05	281.41
	2	1.824	28.38	77.75	170.22
	4	1.863	18.62	51.98	115.44
	6	1.863	15.4	42.34	94.27
	8	1.834	13.68	37.07	81.65
7	0	0.855	102.72	196.83	270.95
	2	1.815	27.65	71.58	157.55
	4	1.806	17.97	48.93	106.34
	6	1.823	15.6	40.28	89.04
	8	1.823	13.91	35.53	78.69

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

表 I 中の結果は、凝集プログラムにおける、Na l c o - 8 6 9 9 微粒子に関して、アニオン性凝集化剤の前に添加されたか後に添加されたか、アニオン性凝集化剤と予め混合されたか、またはカチオン性凝集化剤の後に添加されたかは問題ではなく、充填剤凝集および生じた充填剤フロックの剪断安定性の両方共顕著に改善されたことを示す。

【 0 0 9 3 】

(実施例 8)

使用した充填剤は、70%が固体の重質炭酸カルシウム(GCC)スラリーであった。このスラリーを水道水で10%固体に希釈した。スラリーを800rpmで攪拌し、少量

50

の試料を採取して、Malvern Mastersizerを使用して粒子サイズ分布を測定した。表ⅠⅠにおける結果は、未処理のGCCは $1.51\mu\text{m}$ の粒子サイズの中央値および 2.029 のスパンを有する単峰性の粒子サイズ分布を有したことを示す。

【0094】

10%GCCスラリーを800rpmで30秒混合した後、 1.51b/ton のNalco DEV120をスラリーに添加し、続いて注射器を使用して 0.751b/ton のNalco DEV115をスラリーにゆっくり添加し、最後に 0.601b/ton のNalco DEV125をさらに他の注射器を使用してゆっくり添加した。DEV125の添加後、粒子サイズ測定のために1つの充填剤試料を採取し(時間=0分)、次に攪拌速度を1500rpmに上げて8分間保った。試料を2分毎の間隔で採取して粒子サイズ分布を測定した(時間=2、4、6および8分)。結果は表ⅠⅠに示した。

10

【0095】

(実施例9)

実験8を、微粒子を処理プログラムにおける成分の1つとして繰り返した。 0.51b/ton のNalco-8699をDEV115の添加前に添加した。

【0096】

(実施例10)

実験8を、微粒子を処理プログラムにおける成分の1つとして繰り返した。 1.01b/ton のNalco-8699をDEV115の添加前に添加した。

【0097】

20

(実施例11)

実験8を、微粒子を処理プログラムにおける成分の1つとして繰り返した。 1.01b/ton のNalco-8699をDEV115の添加後であるがDEV125の前に添加した。

【0098】

(実施例12)

実験8を、微粒子を処理プログラムにおける成分の1つとして繰り返した。 1.01b/ton のNalco-8699をDEV125の添加後に添加した。

【0099】

(実施例13)

30

実験8を、微粒子を処理プログラムにおける成分の1つとして繰り返した。 1.01b/ton のNalco-8699および 0.751b/ton のDEV115を予め混合してから充填剤スラリーに添加し、続いてDEV125を添加した。

【0100】

【表 2】

表 II 異なった化学的プログラムによって形成されて、1500rpm で種々の時間剪断された GCC(重質炭酸カルシウム)フロックの粒子サイズの分布特性

実験	時間 (分)	スパン	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)
GCC、 未処理	0	2.029	0.59	1.51	3.66
8	0	1.421	49.54	117.71	216.78
	2	1.851	23.36	59.89	134.24
	4	1.903	17.45	45.71	104.43
	6	1.983	14.70	38.82	91.68
	8	2.066	13.03	34.67	84.69
9	0	1.194	66.24	141.62	235.37
	2	1.862	27.07	70.07	157.53
	4	1.994	19.23	51.69	122.29
	6	2.039	15.43	42.88	102.85
	8	2.086	13.33	37.92	92.41
10	0	9.935	84.92	169.81	253.62
	2	1.87	28.30	78.39	174.88
	4	2.104	18.56	57.97	140.51
	6	2.208	14.50	47.87	120.18
	8	2.272	12.04	41.38	106.04
11	0	1.003	84.93	167.75	253.25
	2	1.802	30.94	79.63	174.45
	4	1.847	23.18	59.74	133.54
	6	1.911	19.82	51.16	117.78
	8	1.874	17.61	45.47	102.84
12	0	1.09	77.99	143.99	234.88
	2	1.385	53.53	114.17	211.62
	4	1.612	38.48	94.83	191.38
	6	1.728	29.81	82.46	172.33
	8	1.864	24.06	74.69	163.22
13	0	7.599	116.61	218.64	218.24
	2	1.558	40.47	112.51	215.72
	4	1.899	25.81	83.24	183.87
	6	2.06	19.94	68.76	161.58
	8	2.12	16.97	60.81	145.90

【0101】

表IIにおける結果は、凝集プログラムにおけるNa₂CO₃-8699の微粒子に関して、アニオン性凝集化剤の前に添加されたか後に添加されたか、アニオン性凝集化剤と予め混合して添加されたか、またはカチオン性凝集化剤の後に添加されたかは問題ではなく、充填剤凝集および生じた充填剤フロックの剪断安定性の両方共顕著に改善されたことを示す。

【0102】

本発明は、多くの異なった形態で表現され得るが、本明細書には、本発明の特定の好ましい実施形態が詳細に記載されている。本開示は、本発明の原理の具体例であり、本発明を例示された特定の実施形態に限定することは意図されない。本明細書で挙げた全ての特許、特許出願、科学的論文、および任意の他の参考資料は、それらの全体を引用して援用する。さらに、本発明は、本明細書に記載したおよび/または本明細書に援用したいくつかのまたは全ての種々の実施形態の任意の可能な組合せを包含する。それに加えて、本発明は、本明細書に記載したおよび/または本明細書に援用した任意の1つのまたはいくつかの種々の実施形態を特に除外する任意の可能な組合せも包含する。

【 0 1 0 3 】

上の開示は、例示であることが意図され、網羅的ではない。この記載は当業者に多くの変形および代替を示唆するであろう。全てのこれらの代替および変形は、請求項の範囲内に含まれることが意図され、請求項において、用語「含む」は「含むが限定されない」を意味する。当業者ならば、本明細書に記載した特定の実施形態に対する他の均等形態を認識することができ、その均等形態も請求項により包含されることも意図されている。

【 0 1 0 4 】

本明細書に開示された全ての範囲およびパラメータは、その中に包含される任意のおよび全ての部分範囲ならびに終点間の全ての数を包含することが理解される。例えば、「1 から 10」と述べられた範囲は、最小値である1と最大値である10の間の（1および10を含む）任意のおよび全ての部分範囲を含むとみなされるべきである。すなわち、全ての部分範囲は、最小値である1以上（例えば1から6.1）で始まり、最大値である10以下（例えば2.3から9.4、3から8、4から7）で終わり、結局1、2、3、4、5、6、7、8、9、および10の各数も範囲内に含まれる。全てのパーセンテージおよび比は特に断りのない限り重量による。

【 0 1 0 5 】

これで本発明の好ましいおよび代替実施形態の記載を終わる。当業者ならば、本明細書に記載した特定の実施形態に対する他の均等形態を認識できるが、その均等形態は本明細書に添付した請求項によって包含されることが意図されている。

フロントページの続き

(72)発明者 スモロン ドロタ

アメリカ合衆国 イリノイ ホフマン エステーツ ガバナーズ レーン 1925

(72)発明者 ウイルソン ショーニー エム

アメリカ合衆国 イリノイ ダウナーズ グローブ エドワード アヴェニュー 4905

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特表2012-525511(JP,A)

特表2010-539344(JP,A)

特表2000-504790(JP,A)

特開2006-009239(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B1/00-1/38

D21C1/00-11/14

D21D1/00-99/00

D21F1/00-13/12

D21G1/00-9/00

D21H11/00-27/42

D21J1/00-7/00