

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3818455号
(P3818455)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl. F I
CO 1 B 33/26 (2006.01) CO 1 B 33/26
D 2 1 H 17/68 (2006.01) D 2 1 H 17/68

請求項の数 21 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-530616 (86) (22) 出願日 平成9年12月24日(1997.12.24) (65) 公表番号 特表2001-500932(P2001-500932A) (43) 公表日 平成13年1月23日(2001.1.23) (86) 国際出願番号 PCT/GB1997/003552 (87) 国際公開番号 W01998/030753 (87) 国際公開日 平成10年7月16日(1998.7.16) 審査請求日 平成13年11月2日(2001.11.2) (31) 優先権主張番号 08/779,099 (32) 優先日 平成9年1月6日(1997.1.6) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 インターレイツ リミテッド 英国 ビーディー12 Oジェイゼット ブラッドフォード ロー ムーアクレック ヒートン ロード(番地なし)</p> <p>(73) 特許権者 イーケーエー ケミカルズ (エーシー) リミテッド 英国 ビーエス22 Oダブリュエー ウ エストン—スーパー—メア ワール ワ ル パークウェイ 304</p> <p>(74) 代理人 弁理士 谷 義一</p> <p>(74) 代理人 弁理士 阿部 和夫</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 製紙方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

製紙方法であって、

(a) パルプを含む水性完成紙料に対して、完成紙料の乾燥重量を基準にして1重量%までの水溶性多粒子状ポリアルミノシリケートミクロゲル、および完成紙料の乾燥重量を基準にして少なくとも0.001重量%の水溶性カチオン性ポリマーを添加する工程であって、

前記水溶性多粒子状ポリアルミノシリケートゲルは、アルミナ：シリカのモル比が1：10から1：1,500であり、20～250nmの平均粒径および1,000m²/gをこえる表面積を有するものであり、

(i) 前記モル比を提供するのに十分なアルミニウム塩を含む酸性水溶液を添加することにより、0.1～6重量%のSiO₂を含むアルカリ金属シリケートの水溶液をpH2～10.5に酸性化する工程と、

(ii) ゲル化の前にSiO₂の含有量を5重量%以下に希釈する工程であって、工程(i)の生成物をpH1～4に調節した後若しくはpH1～4に調節すると同時に希釈する、または工程(i)の生成物を希釈した後にpH1～4に調節する工程

とを具えた方法によって調製されるものである工程と、

(b) 工程(a)の生成物を成形および乾燥する工程とを具えることを特徴とする製紙方法。

【請求項2】

前記水性完成紙料が、さらに無機充填材を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の製紙方法。

【請求項 3】

前記工程 (a) (i) の生成物を 4 から 40 分にわたってエージングすることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製紙方法。

【請求項 4】

前記工程 (a) (i) の生成物を 5 から 30 分にわたってエージングすることを特徴とする請求項 3 に記載の製紙方法。

【請求項 5】

前記完成紙料に対してアルミニウム化合物を添加することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の製紙方法。 10

【請求項 6】

前記完成紙料に対してアニオン性ポリマーを添加することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の製紙方法。

【請求項 7】

工程 (a) (i) の酸性化において、pH を 7 から 10.5 にすることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の製紙方法。

【請求項 8】

工程 (a) (i) の酸性化において、pH を 8 から 10 にすることを特徴とする請求項 7 に記載の製紙方法。 20

【請求項 9】

工程 (a) (i) における酸性化において、pH を 8 から 8.5 にすることを特徴とする請求項 8 に記載の製紙方法。

【請求項 10】

アルカリ金属シリケート溶液は、2 から 3 重量%の SiO_2 を含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製紙方法。

【請求項 11】

前記マイクロゲルは、40 から 250 nm の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の製紙方法。

【請求項 12】

前記マイクロゲルは、40 から 150 nm の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項 11 に記載の製紙方法。 30

【請求項 13】

前記マイクロゲルは、50 から 150 nm の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項 12 に記載の製紙方法。

【請求項 14】

前記マイクロゲルは、50 から 100 nm の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項 13 に記載の製紙方法。

【請求項 15】

前記マイクロゲルは、1,360 から 2,720 m^2 / グラムの表面積を有することを特徴とする請求項 1 から 14 に記載のいずれかに製紙方法。 40

【請求項 16】

水溶性多粒子状ポリアルミノシリケートマイクロゲルの調製方法であって、前記マイクロゲルは、アルミナ：シリカのモル比が 1：10 から 1：1,500 であり、20 ~ 250 nm の平均粒径および 1,000 m^2 / g をこえる表面積を有するものであり、

(i) 0.1 ~ 6 重量%の SiO_2 を含むアルカリ金属シリケートの水溶液を酸性化する工程であって、前記モル比を提供するのに十分なアルミニウム塩を含む酸性水溶液を添加することにより、pH を 2 ~ 10.5 に調製する工程と、

(ii) ゲル化の前に SiO_2 の含有量を 5 重量%以下に希釈する工程であって、工程 (i) の生成物を pH 1 ~ 4 に調節した後若しくは pH 1 ~ 4 に調節すると同時に希釈する、また 50

は工程 (i) の生成物を希釈した後に pH 1 ~ 4 に調節する工程とを具えることを特徴とする調製方法。

【請求項 17】

工程 (i) の酸性化において、pH を 7 から 10.5 にすることを特徴とする請求項 16 に記載の調製方法。

【請求項 18】

工程 (i) の酸性化において、pH を 8 から 10 にすることを特徴とする請求項 16 に記載の調製方法。

【請求項 19】

前記マイクロゲルは、40 から 250 nm の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項 16 から 18 のいずれかに記載の調製方法。 10

【請求項 20】

前記マイクロゲルは、50 から 150 nm の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項 19 に記載の調製方法。

【請求項 21】

請求項 16 から 20 のいずれかに記載の調製方法によって得られたマイクロゲルを本質的に含有することを特徴とする水中の水溶性多粒子状ポリアルミノシリケートマイクロゲル。

【発明の詳細な説明】

本発明は、製紙方法に関するものである。特に、保持剤および排水剤として水溶性ポリシリケート (polysilicate) ミクロゲル、とりわけ、ポリアルミノシリケート (polyaluminum silicate) ミクロゲルおよびアルミナ化されていないポリシリケート (non-aluminized polysilicate) ミクロゲルの使用を伴う方法に関するものである。 20

発明の背景

水溶性ポリシリケートマイクロゲルの形成、および製紙における該水溶性ポリシリケートの使用については既知である。米国特許第 4,954,220 号は、ポリシリケートマイクロゲルと製紙におけるそれらの使用とに関するものである。そのような製品およびそれらの使用に関する総説は、1994 年 12 月の Tappi Journal (第 77 巻、第 12 号) の 133 ~ 138 頁に記載されている。米国特許第 5,176,891 号は、ポリアルミノシリケートマイクロゲルの製造方法を開示している。この製造方法は、ポリ珪酸マイクロゲルの初期形成、それに続くポリ珪酸マイクロゲルとアルミネートとの反応によるポリアルミノシリケートの形成を含む。ポリアルミノシリケートマイクロゲルを改善された保持剤および排水剤として、製紙に使用することも開示されている。米国特許第 5,127,994 号は、3 種類の化合物、すなわち、アルミニウム塩、カチオン性高分子保持剤、およびポリ珪酸の存在下において、セルロース系繊維懸濁液を調製し、脱水することによって、紙を製造する方法を開示している。米国特許第 5,176,891 号に開示されたポリアルミノシリケートマイクロゲル法は、3 つの工程、すなわち、 30

(1) アルカリ金属シリケートの水溶液の酸性化によりポリ珪酸マイクロゲルを形成する工程と、

(2) ポリ珪酸マイクロゲルに対して水溶性アルミネートを添加することによりポリアルミノシリケートを形成する工程と、 40

(3) かかる生成物を希釈することによりゲル化に対して安定化させる工程とを有する。

最初に形成された珪酸が重合して直鎖状のポリ珪酸になり、次いでポリアルミノシリケート生成物の効能に重要であるマイクロゲル構造となる酸性化工程に引き続いて、エージング期間 (aging period) が不可欠である。生成物は、1,000 平方メートル/グラムより大きい表面積、約 0.6 ミリ等量/グラムより大きい表面酸性度、および 1 : 100 より大きいアルミナ/シリカのマール比 (好ましくは 1 : 25 から 1 : 4) を有するものとして記述されている。

WO 第 95/25068 号は、酸性化工程およびアルミナ化工程を組み合わせたという点において、米国特許第 5,176,891 号に記述された方法に優る改善を記述している。得られる予想外か 50

つ重要な効果は、ミクロゲル形成が生じるのに必要とされる、エージング期間が著しく減少することである。その発明の方法によって生成される多粒子状ポリアルミノシリケート生成物は、直ちに形成され（エージング期間なし）、保持剤および排水剤として製紙において良好な活性を示し、従来法によって調製されるものよりも著しく少ない時間で、それらの最適な効能に達することができる。製紙において可能な時はいつでも、生成物の形成に対して必要なエージング期間は回避または最小限にされる。なぜなら、それらは装置を追加したり大型化したりする必要があり、また品質が不均一な製品等の問題を生ずることが知られているためである。このように、エージング期間のいかなる減少も、製紙方法および製品の品質の改善となる。

W0第95/25068号に記載された方法の重要な特徴は、水溶性アルミニウム塩を、アルカリ金属シリケート溶液の酸性化のために使用する酸に添加することである。この方法では、水酸化アルミニウム水和物が珪酸と同時に生成され、珪酸のポリ珪酸への重合および多粒子状ミクロゲルの形成の間に、ポリアルミノシリケートの付随的生成に伴って水酸化アルミニウムが直接ポリマーに混入される。かかる方法は、アルミナ/シリカのモル比が、約1:1,500から1:10、通常は約1:1,000またはやや好ましくは約1:750から1:25、さらに最も好ましくは1:500から1:50の範囲である広範囲の組成にわたって、有用なポリアルミノシリケート(PAS)を生成することができる。アルミナ/シリカの比が小さいために、ポリアルミノシリケートの全表面酸性度は、アルミナ化されていないポリシリケートミクロゲルのものと著しい違いはない。同時に、陰イオン電荷は、アルミナ化されていないポリ珪酸で観測されるよりも低いpH範囲内に保持される。

W0第95/25068号の方法は、

(a) 0.1~6重量%のSiO₂を含有するアルカリ金属シリケートの水溶液を、アルミニウム塩を含有する酸性水溶液を用いてpH2~10.5に酸性化する工程と、

(b) 工程(a)の生成物をゲル化に先立って、SiO₂含有量を2重量%以下に水で希釈する工程

とを具えた2段階方法として実施することができる。

必要に応じて、酸性化工程の後に、エージング工程を採用し生成物の効能をさらに改善することができる。そのようなエージング期間は必要なものではなく、前記方法から得られる利益、すなわち、ポリアルミノシリケート生成物が最大の活性に達することを意図して必要とされる時間を減少させたこと、に対してある程度相反する。

前記方法においては、任意の水溶性シリケートを使用することができるが、珪酸ナトリウムといったアルカリ金属シリケートが好ましい。例えば、珪酸ナトリウム、Na₂O:3.2SiO₂を重量基準で使用することができる。

pKaが約5未満の任意の酸を使用することができる。有機酸よりも無機酸が好ましく、硫酸が最も好ましい。

使用される酸に可溶である任意のアルミニウム塩を使用することができる。適当な選択肢は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび酢酸アルミニウムである。アルミン酸ナトリウム、クロロヒドロール、Al(OH)₂Clのような塩基性の塩を使用することもできる。アルカリ金属アルミナートを使用する場合には、それらを酸との反応によって最初にアルミニウム金属塩に転換することができる。

W0第95/25068号の方法を実施するために、約0.1~6wt%のSiO₂、好ましくは約1~5wt%のSiO₂、および最も好ましくは2~4wt%のSiO₂を含有するアルカリ金属シリケートの希釈水溶液を、pH範囲が約2~10.5の溶液になるように、溶解したアルミニウム塩を含有する酸の希釈水溶液と素早く混合する。より好適なpH範囲は、約7~10.5であり、最も好適な範囲はpH8~10である。適当な酸濃度は、1~50wt%の範囲であるが、より低い濃度およびより高い濃度の両方とも適当な混合を提供するのに使用することができる。通常は約20重量%濃度の酸が好ましい。酸性溶液に溶解したアルミニウム塩の量は、約0.1wt%から酸中における塩の溶解度の限界まで変化することができる。

10

20

30

40

50

この方法によって生成されたポリアルミノシリケートミクログエルにおける Al_2O_3 / SiO_2 のモル比は、使用する酸の濃度、該酸に溶解したアルミニウム塩の量、および結果として生じる部分的に中和したシリケート溶液の pH に応じて、約 1 : 500 から 1 : 10 に幅広く変化することができる。pH 範囲をより低くする酸性化は、酸をより多く使用する必要があり、かつより高いアルミナ/シリカのモル比を有するポリアルミノシリケートを生成する結果となる。 $Al_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - H_2O$ 系 (Linke, "Solubility of Inorganic Compounds", 4th Ed. 1958, Vol. 1) の溶解度データは、最大の Al_2O_3 / SiO_2 比を計算するための基礎を提供し、この最大の Al_2O_3 / SiO_2 比は、pH 9 (この pH では、 $Na_2O : 3.2 SiO_2$ のアルカリ度の約 85% が中和されている) までシリケート溶液を酸性化するために、10 ~ 50 wt% の酸を含有し、硫酸アルミニウムで飽和した硫酸溶液を用いているポリアルミノシリケート (シリケートとして $Na_2O : 3.2 SiO_2$ を用いたとき) において得ることが可能である。

H_2SO_4 重量%	$Al_2(SO_4)_3$ 重量%	ポリアルミノシリケート Al_2O_3 / SiO_2 モル比
10	19.6	1 / 22
20	13.3	1 / 32
30	8.1	1 / 61
40	4.3	1 / 138
50	2.5	1 / 283

約 20 wt% の硫酸と 1 ~ 6 wt% の溶解した硫酸アルミニウムとを含む酸性溶液を使用して好適に実施することができる P A S ミクログエルの調製方法を見出した。そのような酸性溶液を 8 ~ 10 の好適な pH 範囲 ($Na_2O : 3.2 SiO_2$ の約 95 ~ 60 wt% の中和を表す) にわたって使用することで、 Al_2O_3 / SiO_2 のモル比が約 1 : 35 から 1 : 400 であるポリアルミノシリケートミクログエルを得ることができる。好適な濃度および pH 範囲内では、ポリアルミノシリケート溶液は透明であり、約 0.5 wt% の SiO_2 まで希釈した後で、フロキュレーション (flocculation) 工程においてそれらの活性を約 24 時間保持する。

W0 第 95/25068 号に記載された方法は、製紙において特に有利な点である P A S ミクログエルを製造する一方で、意外にも、平均粒子 (ミクログエル) 径または寸法が約 20 から 250 ナノメートルであるアルミナ化されていないポリシリケートミクログエルまたはポリアルミノシリケートミクログエルを使用して、さらに良好な結果が得られることを見出した。従って、本発明は、

(a) パルプと必要に応じて無機充填材とを含む水性完成紙料 (aqueous paper furnish) に対して、平均粒径が 20 ~ 250 nm および表面積が $1,000 m^2 / g$ をこえる水溶性多粒子状ポリシリケートミクログエルおよび水溶性カチオン性ポリマーとを加える工程と、

(b) 工程 (a) の生成物を成形および乾燥する工程とを具えた製紙方法を提供する。

本発明において使用されるミクログエルは、好適には平均粒径が 40 ~ 250 nm、より好適には 40 ~ 150 nm、最も好適には 50 ~ 100 nm の範囲内にあるものである。このようなミクログエルは、アルミナ化されていないポリシリケートミクログエルまたは P A S ミクログエルであってもよく、例えば、W0 第 95/25068 号に記載された 2 段階方法によって製造される。その際、酸性化工程に引き続いて、選択される該方法の条件 (すなわち、pH、シリカ濃度、アルミニウム濃度、温度) に応じた時間にわたって生成物をエージングする。所望の粒径を生じるのに、4 から 40 分、例えば 5 から 30 分の範囲内のエージング期間を用いることができる。例えば、エージング期間を 15 分台にすることで、平均粒径が約 100 nm であるミクログエルを生成することができる。

ミクログエルの表面積は、少なくとも $1,000 m^2 / g$ 、好適には 1,360 から 2

、720 m²/グラムである。

マイクロゲルとしては、ポリアルミノシリケートマイクロゲルが好適であって、特にアルミナ：シリカのモル比が1：10から1：1，500のものである。希釈工程の前後、または該希釈工程と同時に、マイクロゲルのpHを約pH1～4に調節することで、ポリアルミノシリケートマイクロゲルをさらに改善することができ、かつこの活性をより長時間にわたって保持することができる。マイクロゲルのpHを約pH1～4に調節することの他の利点は、より高いシリカ濃度でマイクロゲルを保存することができるということである。すなわち、アルミニウム塩からなる酸性水溶液を添加する間のシリカ濃度に完全に依存する希釈工程を省くことが可能となる。pHを約1～4に調節することで、ポリアルミノシリケートマイクロゲルを4～5重量%まで保存することができる。マイクロゲルのpHを約pH1～4に低くする任意の酸を使用することができる。有機酸よりも無機酸が好適であり、硫酸が最も好ましい。

10

すなわち、本発明の好ましい実施形態例によれば、製紙方法は、

(a) パルプと必要に応じて無機充填材とを含む水性完成紙料に対して、完成紙料の乾燥重量を基準にして1重量%以下、好適には0.01～1重量%の水溶性ポリアルミノシリケートマイクロゲルと、該完成紙料の乾燥重量を基準にして少なくとも0.001重量%の水溶性カチオン性ポリマーとを添加する工程と、

ここで、前記水溶性ポリアルミノシリケートマイクロゲルは、

(i) 十分なアルミニウム塩を含有する酸性水溶液を添加することで、0.1～6重量%のSiO₂を含有するアルカリ金属シリケートの水溶液を酸性化することにより下記のモル比を提供する工程と、

20

(ii) ゲル化の前にSiO₂の含有量を5重量%以下に希釈する工程であって、工程(i)の生成物をpH1～4に調節した後若しくはpH1～4に調節すると同時に希釈する、または工程(i)の生成物を希釈した後にpH1～4に調節する工程

とを具えた方法によって調製され、アルミナ：シリカのモル比は1：10から1：1，500であり、前記マイクロゲルの平均粒径は20～250 nmである、

(b) 工程(a)の生成物を成形および乾燥する工程

とを具える。

前記工程(a)(ii)のpHの調節は、pHを低下することが好ましく、工程(a)(i)における酸性化では、好ましくはpHを7から10.5、より好ましくは8から10、最も好ましくは8から8.5にする。好適なアルカリ金属シリケート溶液は、2から3重量%のSiO₂を含むことが好ましい。

30

本発明で使用されるポリシリケートは、幅広い種類のフロキュレーション法で利用することが可能であり、かつ製紙の際に保持剤および排水剤(完成紙料の乾燥重量を基準にして1重量%以下、好ましくは0.01～1重量%の量で使用する)として作用することが可能である。ポリシリケートとしては、例えばカチオン性スターチ、カチオン性ポリアクリルアミドおよびカチオン性グアーといったカチオン性ポリマーと組み合わせて使用してもよい。これらは、米国特許第4,927,498号および米国特許第5,176,891号に記載されている。そのような(水溶性)カチオン性ポリマーは、完成紙料の乾燥重量を基準にして、少なくとも0.001重量%程度まで存在する。従って、本発明は製紙方法を提供するものであり、該製紙方法は、

40

(a) パルプと必要に応じて無機充填材とを含む水性完成紙料に対して、水溶性多粒子状ポリアルミノシリケートマイクロゲルと、該完成紙料の乾燥重量を基準にして少なくとも約0.001重量%の水溶性カチオン性ポリマーの完成紙料とを添加する工程と、

ここで、前記水溶性多粒子状ポリアルミノシリケートは、

(i) 直径1～2 nmの粒子を有し、アルミニウムイオンが該粒子内および粒子間に存在し、アルミナ：シリカのモル比が1：25から1：1，500であるマイクロゲルと、

(ii) マイクロゲルがSiO₂の含有量を基準にして5%以下で存在し、かつpHが1～4であるような水

とを含有し、前記マイクロゲルは20～250 nmの平均粒径を有する、

50

(b) 工程 (a) の生成物を成形および乾燥する工程とを具える。

アニオン性ポリアクリルアミド、アニオン性スターチ、アニオン性グアー、アニオン性ポリビニルアセテートならびにカルボキシメチルセルロースおよびそれらの誘導体といった、アニオン性ポリマーを有益な結果を伴うポリシリケートマイクロゲルおよびカチオン性ポリマーと混合して使用することもできる。製紙条件に応じて、種々の他の化学種をポリシリケートマイクロゲルおよび高分子量のカチオン性ポリマーに混合して使用することもできる。大量のアニオン性の屑 (trash) を含む系では、例えば、低分子量、高電荷密度のカチオン性ポリマー (ポリエチレンイミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドおよびアミン-エピクロロヒドリン縮合生成物など) を添加し、より効果的に、この系における電荷バランスを達成すること、および改善された結果を得ることができる。アラムアルミナートおよびアルミン酸ナトリウムといった、酸性溶液に含まれるアルミニウム塩の量をこえた追加量のアルミニウム塩を、ある環境における結果を改善するために添加することもできる。それらは、本発明のポリシリケートマイクロゲルと予備混合することによるか、または別に加えるかのいずれかによって、完成紙料に添加することができる。以降の実施例は、本発明を例示するためのものであり、限定するものではない。

実施例 1

28.5% の SiO_2 を含む 3.22 比 (ratio) の珪酸ナトリウム 21 g と 260 g の脱イオン水とを混合することによりポリアルミノシリケート (PAS) 溶液を調製した。得られた 2.1 wt% の SiO_2 溶液に対して、0.052 g の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ を含む 5 N H_2SO_4 溶液 9.84 ml を添加したところ、pH 8.6 になった。得られた 2 wt% の PAS 溶液 (SiO_2 基準) の等分量をいろいろな時間において、0.0085 N H_2SO_4 溶液で希釈することにより、pH 2.5、0.125 wt% の PAS (SiO_2 基準) に希釈し、安定化した。

0.125 wt% の PAS (SiO_2 基準) サンプルの平均マイクロゲル粒径は、ブルックヘブン計器光散乱測角器 (Brookhaven Instrument light scattering goniometer) BI-200SM型を使用して決定した。測定は、室温下において、波長 488 nm を有するアルゴンイオンレーザーを使用し、200 mW の出力で操作することで実施した。異なる角度において光散乱強度測定を実施し、次いで、ジムプロットを使用することでデータを分析した。平均マイクロゲル粒径は、粒径分布から決定した。

0.125 wt% の PAS 溶液の製紙保持剤および製紙排水剤としての効能は、35% の硬質木材、35% の軟質木材および 30% の炭酸カルシウム沈殿物を含み、0.3 wt% の粘濁、pH 8 である、漂白されたクラフト完成紙料を使用し、カナダ規格濾水度試験を実施することにより決定した。生成物の効能は、21 lb/t の PAS 溶液 (SiO_2 基準) の添加に先だって、20 lb/t (乾燥完成紙料基準) の BMB-40 カチオン性ポテトスターチを 15 秒にわたって添加することにより試験した。混合は、ブリットジャー (Britt Jar) において 750 rpm で実施し、次いでフロキュレーションされた完成紙料をカナダ規格濾水度テスターに移して排水度測定を実施した。希釈時間に対する濾水度の結果 (ml 単位) および平均シリカ (マイクロゲル) 粒径 (ナノメートル単位) を以下の表 1 に示す。

また、保持率は、ブリットジャーを使用し、750 rpm において、21 lb/ton の PAS 溶液 (SiO_2 基準) の添加に先だって、20 lb/ton BMB-40 (上述を参照されたい) を 15 秒にわたって添加することによって決定した。さらに 15 秒の攪拌後、排出を開始した。5 秒後、白色の水を採集し始め、さらに 100 ml s の白色の水が採集されるまで継続する。得られたものは、ガラス繊維フィルターを通して濾過し、固形物を乾燥し、次いで燃焼させる。得られた灰分を秤量し、次いで灰分保持 (ash retention) を計算した。結果を表 1 においても示す。この結果は、図 1 においてグラフでも示す。図 1 ではマイクロゲル粒径に対して濾水度をプロットし、図 2 はマイクロゲル粒径に対する灰分保持のグラフである。

PAS 溶液の効能は、異なる製紙調製においても試験した (上述のカナダ規格濾水度試験

10

20

30

40

50

方法を使用した)。

異なる製紙調製とは、すなわち、

(i) 0.25 lb/t のカチオン性パーコール 182 の添加に先だって、完成紙料に 10 lb/t の BMB - 40 のカチオン性ポテスターチを 15 秒にわたって添加し、15 秒後に引き続き、1 lb/t の PAS 溶液を添加することによる製紙調製と、

(ii) 0.25 lb/t のアラム (Al_2O_3 基準) の添加に先だって、完成紙料に 15 lb/t の BMB - 40 のカチオン性ポテスターチを 15 秒にわたって添加し、15 秒後に引き続き、1 lb/t の PAS 溶液を添加することによる製紙調製と、

(iii) 0.25 lb/t のアニオン性パーコール 90 L の添加に先だって、完成紙料に 20 lb/t の BMB - 40 のカチオン性ポテスターチを 15 秒にわたって添加し、15 秒後に引き続き、1 lb/t の PAS 溶液を添加することによる製紙調製

である。

これらの3種類に関する試験結果を図3から5にグラフで示す。それらは、それぞれ(i)から(iii)の試験に関して、マイクロゲル粒径に対してプロットした濾水度を示すものである。

表 1

希釈時間	濾水度	平均粒径	灰分保持
(mins)	(ml)	(nm)	%
0.5	580	8.1	21
1	615	11.9	23
2	640	18.1	31
5	660	41.0	31
15	660	107.7	35
30	640	250	28
35	610	357	26
37	610	530	23
39	595	838	23

実施例 2

28.5%の SiO_2 を含む 3.22 比の珪酸ナトリウム 21 g と 260 g の脱イオン水とを混合することにより PAS 溶液を調製した。得られた 2.1 wt% の SiO_2 溶液に対して、0.80 g の $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ を含む 5 N H_2SO_4 溶液 8.75 ml を添加したところ、pH 8.5 になった。得られた 2 wt% の PAS 溶液 (SiO_2 基準) の等分量をいろいろな時間において、0.0085 N H_2SO_4 溶液で希釈することにより、pH 2.0、0.125 wt% の PAS (SiO_2 基準) に希釈し、安定化した。

0.125 wt% の PAS (SiO_2 基準) サンプルの平均マイクロゲル粒径は、上述のように決定し、濾水度試験は、実施例 1 に記載したように実施した。この結果を表 2 に示す。

表 2

希釈時間	濾水度	平均粒径
(mins)	(ml)	(nm)
0.5	580	4.4
5	650	43.5
17	620	296

10

実施例 3

28.5%のSiO₂を含む3.22比の珪酸ナトリウム21gと260gの脱イオン水とを混合することによりアルミナ化されていないポリシリケート(PAS)溶液を調製した。得られた2.1wt%のSiO₂溶液に対して、5N H₂SO₄溶液10mlを添加した。得られた2wt%のPS溶液(SiO₂基準)の等分量をいろいろな時間において、0.0085N H₂SO₄溶液で希釈することにより、pH2.5、0.125wt%のPS(SiO₂基準)溶液に希釈し、安定化した。

平均マイクロゲル粒径を決定し、次いで濾水度の測定を実施例1に記載したように実施した。この結果を表3に示す。

20

表 3

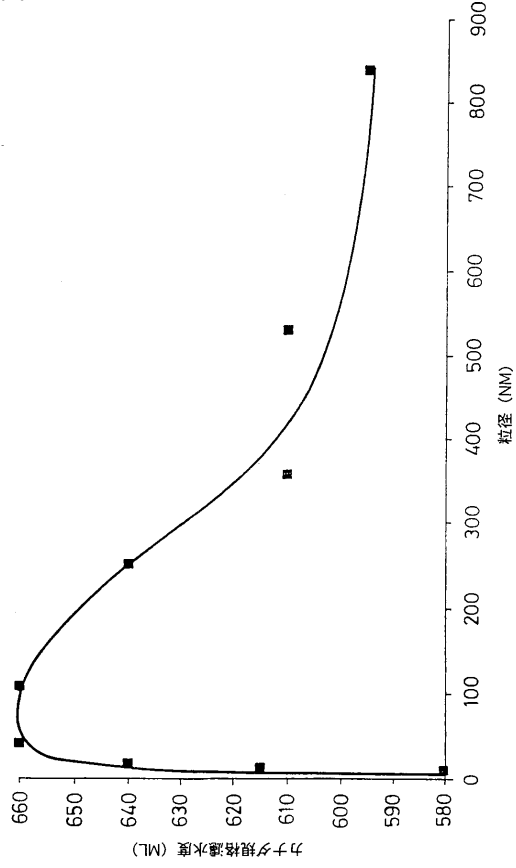
希釈時間	濾水度	平均粒径
(mins)	(ml)	(nm)
0.5	550	3.7
15	640	40.5
30	630	60.5
420	590	201

30

データから分かるように、本発明の範囲にあるマイクロゲル粒径は、製紙において最も優れた効能(濾水度および灰分保持の双方により測定された通りである)を与える。

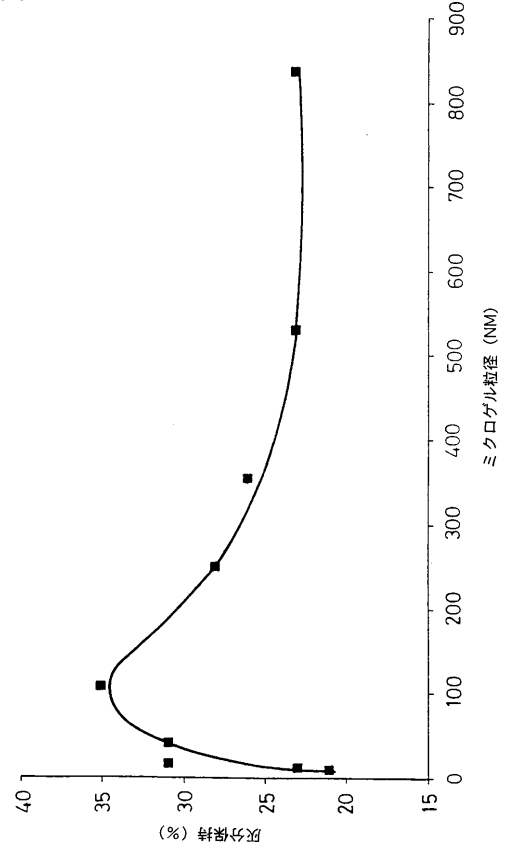
【 図 1 】

FIG. 1



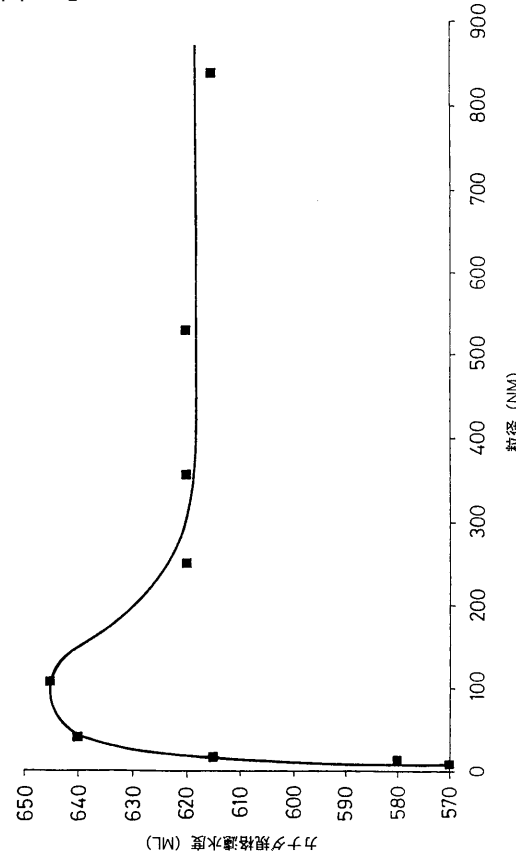
【 図 2 】

FIG. 2



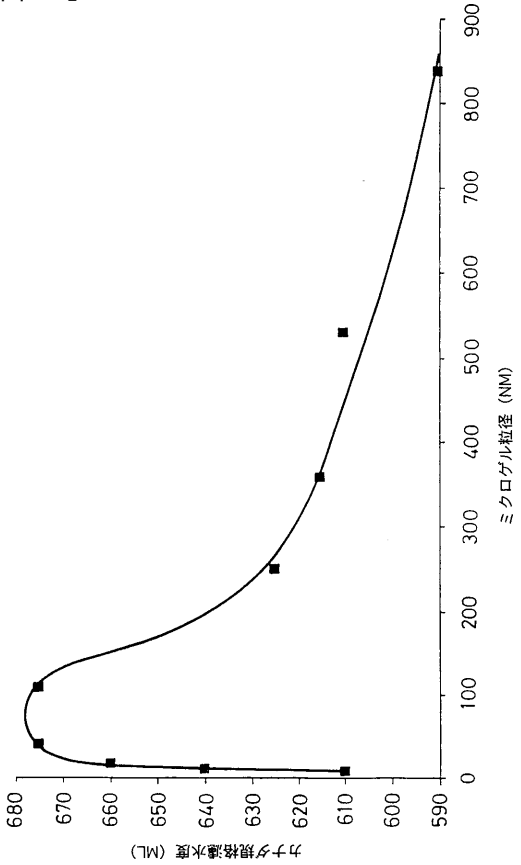
【 図 3 】

FIG. 3



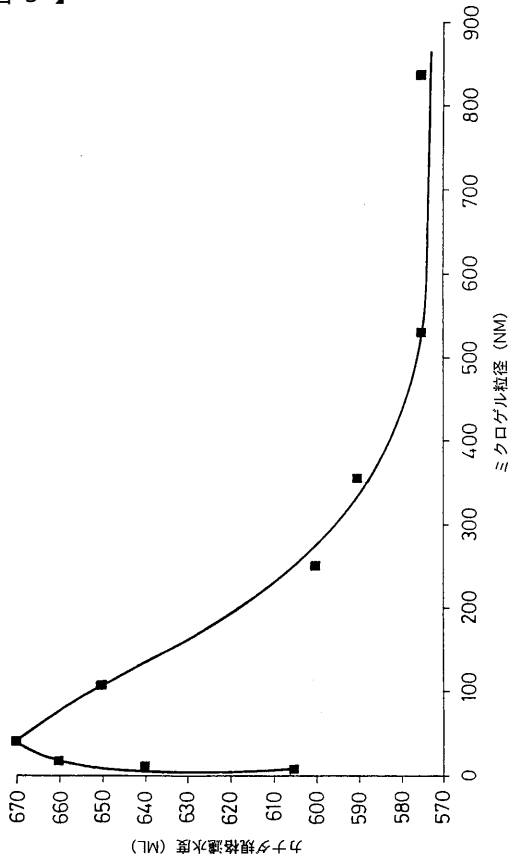
【 図 4 】

FIG. 4



【 図 5 】

FIG. 5



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 加古 進

(72)発明者 ラシュメア, ジョン, デレク

アメリカ合衆国 19805 2642 デラウェア州 ウィルミントン ノース バンクロフト
パークウェイ 910

(72)発明者 モフェット, ロバート, ハーベイ

アメリカ合衆国 19350 1255 ペンシルバニア州 ランデンバーグ クロッサン コー
ト 6

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 国際公開第95/025068(WO, A1)

特開平02-019593(JP, A)

特開平02-229297(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/26

D21H 11/00 - 27/42