



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108026700 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680051554.1

(22)申请日 2016.09.08

(30)优先权数据

2015-176317 2015.09.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/076476 2016.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/043585 JA 2017.03.16

(71)申请人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 福岡萌 中谷彻 后藤至诚

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51)Int.Cl.

D21H 17/70(2006.01)

C01B 25/32(2006.01)

C01B 25/45(2006.01)

D21H 11/16(2006.01)

D21H 17/66(2006.01)

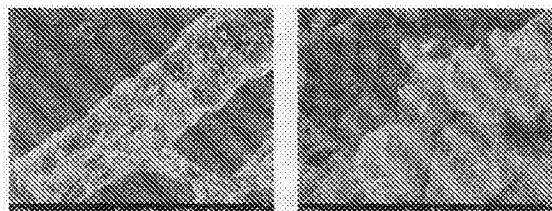
权利要求书1页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

磷酸钙微粒与纤维的复合体及其制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供制造磷酸钙粒子与纤维的复合体的技术。根据本发明,提供磷酸钙粒子与纤维的复合体。另外,根据本发明,能够得到进一步固定有钛的磷酸钙·纤维复合体。



1. 一种平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙粒子与纤维的复合体。
2. 根据权利要求1所述的复合体,其中,磷酸钙粒子的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。
3. 根据权利要求1或2所述的复合体,其中,所述纤维为纸浆纤维。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的复合体,其中,所述磷酸钙粒子与所述纤维的重量比为5:95~95:5。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的复合体,其中,进一步固定有钛。
6. 一种片材,是含有权利要求1~5中任一项所述的复合体而成的。
7. 一种方法,通过在含有纤维的溶液中使钙源与磷酸源反应而制造平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙粒子与纤维的复合体。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中,包括如下工序:
在含有纤维的溶液中合成碳酸钙,得到平均一次粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的碳酸钙粒子与纤维的复合体的工序,和
使该复合体与磷酸反应而得到磷酸钙与纤维的复合体的工序。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中,在空化气泡的存在下,在含有纤维的溶液中合成碳酸钙。
10. 根据权利要求8或9所述的方法,其中,碳酸钙粒子的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。
11. 根据权利要求8~10中任一项所述的方法,其中,在空化气泡的存在下,使消石灰的水性悬浮液与含有二氧化碳的气体反应而合成碳酸钙。
12. 根据权利要求8~11中任一项所述的方法,其中,通过向反应容器内喷射液体而产生空化气泡。
13. 根据权利要求8~12中任一项所述的方法,其中,所述纤维含有纸浆纤维。
14. 根据权利要求8~13中任一项所述的方法,其中,通过将消石灰的水性悬浮液喷射到反应容器内而产生空化气泡。
15. 根据权利要求8~14中任一项所述的方法,其中,使用从所述反应容器中循环而得的反应液作为消石灰的水性悬浮液。
16. 根据权利要求8~15中任一项所述的方法,其中,包括在钛的存在下使磷酸反应而得到固定有钛的磷酸钙·纤维复合体的工序。
17. 一种产品,是含有权利要求1~5中任一项所述的复合体而成的。
18. 根据权利要求17所述的产品,其中,所述产品为片材的形态。

磷酸钙微粒与纤维的复合体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磷酸钙微粒与纤维的复合体及其制造方法。特别是本发明涉及平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙微粒附着于纤维表面的复合体及其制造方法。

背景技术

[0002] 一般而言,碳酸钙大致分为以天然的石灰石、风化贝壳等为原料进行物理性粉碎分级而制造的“天然碳酸钙”和以石灰石为原料进行化学反应而制造的“合成碳酸钙”(轻质碳酸钙)。而且,作为合成碳酸钙的合成法,已知有二氧化碳法、石灰·烧碱法、烧碱法,石灰·烧碱法和烧碱法部分被用于特殊的用途,但工业上碳酸钙的合成一般是利用二氧化碳法进行的。

[0003] 利用二氧化碳法的碳酸钙的合成通过使生石灰与二氧化碳反应而进行,一般具有向生石灰 CaO 中加入水而得到消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的消化工序,和向消石灰中吹入二氧化碳 CO_2 而得到碳酸钙 CaCO_3 的碳酸化工序。进而,提出了各种通过控制碳酸钙的合成工序、特别是碳酸化工序的反应条件,从而控制作为生成物的碳酸钙的粒子形状、粒径等的技术。

[0004] 另外,还提出了各种使碳酸钙析出到纸浆等纤维上的技术。专利文献1记载了结晶质碳酸钙机械结合在纤维上而得的复合体。另外,在专利文献2中记载了一种通过在纸浆悬浮液中利用二氧化碳法使碳酸钙析出而制造纸浆与碳酸钙的复合体的技术。在专利文献3中记载了如下技术:是在纤维中加入用于纸和板纸的大量填料来提高废纸纤维的白度和清洁度的方法,将废纸纸浆的浆料送入气体-液体接触装置,逆向流动使碱盐的浆料沿流动方向在接触区域接触纸浆,并送入适当的反应性气体与沉降性填料混合,从而使填料附着于纤维表面。

[0005] 此外,在专利文献4·5中,公开了通过在形成纤维滤饼(湿纸)的工序中使碳酸钙析出而制造有效地导入了碳酸钙的纤维滤饼的技术。

[0006] 另一方面,作为钙的无机盐,已知有磷酸钙。磷酸钙为由钙离子和磷酸根离子或焦磷酸根离子构成的盐,骨架中的约70%由属于磷酸钙的一类的羟基磷灰石构成。另外,磷酸钙还用于肥料的制造、作为食品添加剂的奶酪等食品的制造。此外,磷酸钙还广泛用作促进牙齿的再石灰化的牙膏或者营养辅助食品。认为该磷酸钙因吸附功能高,所以如果能够与纤维复合化,则可用作过滤材料等具有功能性的基材。作为将磷酸钙和纤维形成复合体的技术,在专利文献6中,公开了预先将纤维素纤维在 100°C 以上的高温条件下进行磷酸酯化后,在含有钙离子等的溶液中浸渍10天左右,并且在含有磷酸根离子等的溶液中浸渍10天左右的技术。

[0007] 另外,钛广泛用作具有光催化能力的物质。但是,若想要内添到纸中则留着率差,另外,若存在长时间曝露于光下则因钛的催化能力使纸浆纤维分解等问题。为了解决这些问题,在专利文献7中,公开了将用高分子聚合物使碳酸钙与钛预先凝聚而成的物质用作填料。另外,在专利文献8中,公开了在合成碳酸钙时添加钛,合成碳酸钙与钛的复合体的方法。

- [0008] 现有技术文献
- [0009] 专利文献
- [0010] 专利文献1:日本特开平06-158585号公报
- [0011] 专利文献2:美国专利第5679220号
- [0012] 专利文献3:美国专利第5665205号
- [0013] 专利文献4:日本特表2013-521417号公报
- [0014] 专利文献5:美国专利公开第2011/0000633号
- [0015] 专利文献6:日本特开平08-260348号公报
- [0016] 专利文献7:日本特开2004-18336号公报
- [0017] 专利文献8:日本特开2003-062469号公报

发明内容

[0018] 本发明的课题在于提供磷酸钙微粒与纤维的复合体及其有效的制造技术。此外，提供使钛担载于该复合体而成的复合体及其有效的制造技术。

[0019] 一般而言磷酸钙广泛用于各种用途，但通过将其与纤维复合体化，可期待产生独特的特性。特别是磷酸钙等无机粒子，如果其一次粒径小至不到几 μm ，则凝聚力强，难以以分散状态干燥，另外，浓缩也变得困难。因此，通过将磷酸钙微粒与纤维复合体化，可期待其处理变得容易，容易被灵活应用于各种用途。

[0020] 本发明人发现通过在纤维的存在下使磷酸与钙源反应，能得到磷酸钙与纤维的复合体。特别是发现如果预先合成纤维与碳酸钙微粒的复合体则一次粒径小的碳酸钙微粒与纤维形成稳定的复合体，因此通过使该复合体与磷酸反应，可高效地得到粒径小的磷酸钙与纤维的复合体，从而完成了本发明。此外，发现通过在添加磷酸之前预先向反应溶液添加钛，则可高效地得到担载有钛的磷酸钙与纤维的复合体。

[0021] 另外根据本发明的优选方式，通过在空化气泡的存在下合成碳酸钙，特别是能够有效地制造一次粒径小的碳酸钙与纤维的复合体，使该碳酸钙与磷酸反应能够得到磷酸钙·纤维的复合体。对于由本发明得到的复合体而言，附着于纤维的磷酸钙微粒的形状极其均匀，能够对纤维赋予独特的特性。此外，由于附着在纤维上，因此可以进行脱水、干燥而成为容易处理的形态。

[0022] 即，本发明不限于此，包含以下的发明。

[0023] (1) 一种平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙粒子与纤维的复合体。

[0024] (2) 根据(1)所述的复合体，其中，磷酸钙粒子的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0025] (3) 根据(1)或(2)所述的复合体，其中，上述纤维为纸浆纤维。

[0026] (4) 根据(1)～(3)中任一项所述的复合体，其中，上述磷酸钙粒子与上述纤维的重量比为5:95～95:5。

[0027] (5) 根据(1)～(4)中任一项所述的复合体，其中，进一步固定有钛。

[0028] (6) 一种片材，是含有(1)～(5)中任一项所述的复合体而成的。

[0029] (7) 一种方法，通过在含有纤维的溶液中使钙源与磷酸源反应而制造平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙粒子与纤维的复合体。

[0030] (8) 根据(7)所述的方法，包括在含有纤维的溶液中合成碳酸钙，得到平均一次粒

径小于 $5\mu\text{m}$ 的碳酸钙粒子与纤维的复合体的工序;和使该复合体与磷酸反应而得到磷酸钙与纤维的复合体的工序。

[0031] (9) 根据(8)所述的方法,其中,在空化气泡的存在下,在含有纤维的溶液中合成碳酸钙。

[0032] (10) 根据(8)或(9)所述的方法,其中,碳酸钙粒子的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0033] (11) 根据(8)~(10)中任一项所述的方法,其中,在空化气泡的存在下,使消石灰的水性悬浮液与含有二氧化碳的气体反应而合成碳酸钙。

[0034] (12) 根据(8)~(11)中任一项所述的方法,其中,通过向反应容器内喷射液体而产生空化气泡。

[0035] (13) 根据(8)~(12)中任一项所述的方法,其中,上述纤维含有纸浆纤维。

[0036] (14) 根据(8)~(13)中任一项所述的方法,其中,通过将消石灰的水性悬浮液喷射到反应容器内而产生空化气泡。

[0037] (15) 根据(8)~(14)中任一项所述的方法,其中,使用从上述反应容器中循环而得的反应液作为消石灰的水性悬浮液。

[0038] (16) 根据(8)~(15)中任一项所述的方法,其中,包括在钛的存在下使磷酸反应而得到固定有钛的磷酸钙·纤维复合体的工序。

[0039] (17) 一种产品,是含有(1)~(5)中任一项所述的复合体而成的。

[0040] (18) 根据(17)所述的产品,其中,上述产品为片材的形态。

[0041] 根据本发明,能够高效地制造平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙·纤维复合体。在特别优选的方式中,通过在纤维的存在下使用空化气泡合成碳酸钙,从而能够减小固定于纤维的无机微粒的粒径。

[0042] 另外,在本发明中,通过在碳酸钙与磷酸反应时使钛存在,从而能够使二氧化钛等钛固定于复合体。

[0043] 此外,在优选方式中,根据本发明,能够得到产品(物品)的留着率高且吸附、除臭效果高的磷酸钙·纤维复合体。另外,如果将由本发明得到的复合体片材化,则能够容易地得到高灰分的片材。

[0044] 此外,通过在含有纤维的溶液在空化气泡的存在下合成碳酸钙从而使细的无机微粒有效地固定在纤维上的理由的详细内容尚不明确,本发明不受以下推测限制,但认为理由如下。即,推测由于加压条件下的空化的产生使二氧化碳的溶解·微分散的效率提高,进而通过因空化产生的微细气泡使反应活化,结果高效地制造碳酸钙微粒,并且由于纤维作为碳酸钙的载体发挥功能,所以碳酸钙微粒析出到纤维表面,得到具备独特的特性的复合体。另外,认为通过使吸附于纤维表面和渗透到内部的钙离子与二氧化碳结合,能够得到被牢固地担载于纤维的复合体。而且,通过由这样的磷酸钙·纤维复合体制造磷酸钙·纤维复合体,能够得到优异品质的磷酸钙·纤维复合体。

附图说明

[0045] 图1是表示本发明的实施例中使用的反应装置的示意图。

[0046] 图2是实验1中得到的磷酸钙·纤维复合体(样品A)的电子显微镜照片(倍率:2000倍)。

[0047] 图3是实验2中合成的磷酸钙·纤维复合体(样品1)的电子显微镜照片(倍率:左3000倍、右50000倍)。

[0048] 图4是实验2中合成的磷酸钙·纤维复合体(样品2)的电子显微镜照片(倍率:左10000倍、右50000倍)。

[0049] 图5是实验2中合成的磷酸钙·纤维复合体(样品3)的电子显微镜照片(倍率:左10000倍、右50000倍)。

[0050] 图6是实验2中合成的磷酸钙·纤维复合体(样品4)的电子显微镜照片(倍率:左10000倍、右50000倍)。

[0051] 图7是实验3的片材#1(有助留剂)的分析结果(倍率3000倍,右:电子显微镜照片、左:元素分布图像)。

[0052] 图8是实验3的片材#2-1(有助留剂)的分析结果(倍率3000倍,右:电子显微镜照片、左:元素分布图像)。

[0053] 图9是实验3的片材#2-2(无助留剂)的分析结果(倍率3000倍,右:电子显微镜照片、左:元素分布图像)。

[0054] 图10是实验3的片材#3(有助留剂)的分析结果(倍率3000倍,右:电子显微镜照片、左:元素分布图像)。

[0055] 图11是实验3的片材#4-1(有助留剂)的分析结果(倍率3000倍,右:电子显微镜照片、左:元素分布图像)。

[0056] 图12是实验3的片材#4-2(无助留剂)的分析结果(倍率3000倍,右:电子显微镜照片、左:元素分布图像)。

具体实施方式

[0057] 磷酸钙·纤维复合体

[0058] 本发明涉及平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的磷酸钙与纤维的复合体及其制造方法。本发明的磷酸钙·纤维复合体在一个方式中例如通过使碳酸钙·纤维复合体与磷酸反应而得到。另外在其它的方式中,也可以通过使纤维、磷酸、钙源反应而合成磷酸钙与纤维的复合体。

[0059] 在一个方式的本发明中,因为以悬浮液的形式得到作为反应生成物的复合体,所以可以根据需要储藏于储藏罐,进行浓缩、脱水、粉碎、分级、熟化、分散等处理。它们可以采用公知的工序,考虑用途、能源效率等而适当地决定。例如浓缩·脱水处理使用离心脱水机、沉降浓缩机等进行。作为该离心脱水机的例子,可举出倾析器、螺旋倾析器等。使用过滤机、脱水机的情况下其种类也没有特别限制,可以使用一般的设备,例如可以适当地使用压滤机、鼓式过滤机、带式压力机、管压机等加压型脱水机、奥利弗过滤器(Oliver filter)等真空转鼓脱水机等而制成碳酸钙滤饼。作为粉碎的方法,可举出球磨机、砂磨机、冲击式磨机、高压均质机、低压均质机、DYNOMILL、超声波研磨机、Kanda grinder、磨碎机、石臼型研磨器、振动磨机、切碎机、喷射磨机、粉碎机、打浆机、短轴挤出机、双轴挤出机、超声波搅拌机、家庭用榨汁机等。作为分级的方法,可举出网等筛、外部型或内部型的狭缝或圆孔筛、振动筛、重质异物清洗器、轻质异物清洗器、反向清洗器、筛分试验仪等。作为分散的方法,可举出高速分散机、低速捏合机等。

[0060] 由本发明得到的复合体也可以不完全脱水而以悬浮液的状态配合到填料、颜料中,也可以干燥成粉体。对该情况下的干燥机也没有特别限制,例如可以适当地使用气流干燥机、带式干燥机、喷雾干燥机等。

[0061] 本发明涉及磷酸钙与纤维的复合体,在优选方式中,纤维表面的15%以上被磷酸钙覆盖。在优选方式中本发明的复合体的被磷酸钙覆盖的纤维的被覆率(面积率)为25%以上,更优选为40%以上,根据本发明,也能够制造被覆率为60%以上或者80%以上的复合体。

[0062] 由本发明得到的磷酸钙与由原料使用碳酸钙和磷酸的一般方法得到的物质相比具有粒径小的特征。由通常的方法得到的磷酸钙的粒径基本上为10 μ m以上,日本特开2016-69243中记载的比较例2涉及的磷酸钙的粒径为8 μ m左右。作为与通常的方法相比粒径变小的理由,认为与作为原料使用的碳酸钙的粒径小、或者因在纤维的存在下进行反应而使所占比例(シェア)大有关。

[0063] 作为得到粒径小的磷酸钙所带来的效果之一,可举出生成物的比表面积变大。如果比表面积变大则吸附能力也提高,因此在用于吸附剂、除臭剂用途等时优选。此外,还可举出粒径越小,磷酸钙越容易固定于纤维之类的优点。

[0064] 另外,如果通过本发明预先将磷酸钙与纤维复合体化,与仅将磷酸钙与纤维混合的情况相比较,能够得到磷酸钙容易留着在产品中、而且不凝聚地均匀分散的产品。

[0065] 由本发明得到的复合体可以利用公知的方法改性。例如,在某方式中,可以将其表面进行疏水化,以提高与树脂等的混合性。例如,也可以使本发明的磷酸钙·纤维复合体含有钛。已知二氧化钛等钛具有光催化能力等各种活性,通过将这样的钛固定于复合体能够得到具有各种活性的复合粒子。在一个方式中,通过在磷酸与碳酸钙反应时使钛存在,能够向复合体导入钛等不同种类的材料。

[0066] 使用本发明涉及的复合体,还能够适当地制造成型物(体)。例如,如果将由本发明得到的复合体片材化,则能够容易地得到高灰分的片材。作为用于片材制造的抄纸机(抄造机),例如可举出长网抄纸机、圆网抄纸机、夹网成型器、混合成型器、多层抄纸机、组合这些机器的抄纸方式的公知的抄造机等。抄纸机中的加压线压、在后段进行轧光处理时的轧光线压都可以在不妨碍作业性、复合体片材的性能的范围内决定。另外,可以利用含浸、涂布对形成的片材赋予淀粉、各种聚合物、颜料和它们的混合物。

[0067] 在片材化时可以添加湿润和/或干燥纸力剂(纸力增强剂)。由此,能够提高复合体片材的强度。作为纸力剂,例如可举出脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚酰胺、聚胺、表氯醇树脂、植物性橡胶、乳胶、聚乙烯亚胺、乙二醛、树胶、半乳甘露聚糖聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺树脂、聚乙烯胺、聚乙烯醇等树脂;由选自上述树脂中的2种以上构成的复合聚合物或共聚聚合物;淀粉和加工淀粉;羧甲基纤维素、瓜尔胶、脲树脂等。纸力剂的添加量没有特别限定。

[0068] 另外,为了促进填料在纤维上的固定,或提高填料、纤维的留着率,也可以添加高分子聚合物、无机物。例如作为凝聚剂,可以使用聚乙烯亚胺和含有叔胺基和/或季铵基的改性聚乙烯亚胺、聚亚烷基胺、双氰胺聚合物、聚胺、聚胺/表氯醇聚合物以及二烷基二烯丙基季铵单体、丙烯酸二烷基氨基烷基酯、甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯、二烷基氨基烷基丙烯酸酰胺和二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酰胺与丙烯酸酰胺的聚合物、由单胺类和表氯醇构成的

聚合物、聚乙烯胺和具有乙烯基胺部分的聚合物、它们的混合物等阳离子性的聚合物,除此以外,还可以使用在上述聚合物的分子内共聚有羧基、砒基等阴离子基团的富阳离子的两离子性聚合物、阳离子性聚合物和阴离子性或两离子性聚合物的混合物等。另外,作为助留剂,可以使用阳离子性或阴离子性、两性聚丙烯酰胺系物质。另外,也可以应用除此以外、还并用至少一种以上的阳离子或阴离子性的聚合物的、所谓的叫做双聚合物的留着系统,也可以为多成分留着系统,即、并用至少一种以上的阴离子性的膨润土或胶体二氧化硅、聚硅酸、聚硅酸或聚硅酸盐微凝胶和它们的铝改性物等无机微粒、一种以上的丙烯酰胺交联聚合而成的所谓的叫做微聚合物的粒径 $100\mu\text{m}$ 以下的有机系的微粒。特别是单独或组合使用的聚丙烯酰胺系物质在利用极限粘度法测得的重均分子量为200万道尔顿以上时,能够得到良好的留着率,在选择优选为500万道尔顿以上、进一步优选为1000万道尔顿以上且小于3000万道尔顿的上述聚丙烯酰胺系物质时能够得到非常高的留着率。该聚丙烯酰胺系物质的形态为乳液型或溶液型均可。作为其具体组成,只要是在该物质中含有丙烯酰胺单体单元作为结构单元,就没有特别限定,例如,可举出丙烯酸酯的季铵盐与丙烯酰胺的共聚物,或者在使丙烯酰胺与丙烯酸酯共聚后,进行季铵化而得的铵盐。该阳离子性聚丙烯酰胺系物质的阳离子电荷密度没有特别限定。

[0069] 此外,根据目的,可举出滤水性提高剂、内添施胶剂、pH调节剂、消泡剂、树脂控制剂、杀粘菌剂、膨松剂、碳酸钙、高岭土、滑石、二氧化硅等无机粒子(所谓的填料)等。各添加材料的使用量没有特别限定。

[0070] 也可以使用除片材化以外的成型法,例如,可以利用像称为纸浆模塑那样地向铸模中流入原料进行吸引脱水、干燥的方法,或者在树脂或金属等的成型物的表面涂开干燥后、从基材上剥离的方法等而得到具有各种形状的成型物。另外,也可以将树脂混合而像塑料那样成型,也可以添加二氧化硅、氧化铝等矿物进行煅烧而像陶瓷那样成型。以上示出的配合・干燥・成型中,可以仅使用1种复合体,也可以混合使用2种以上的复合体。使用2种以上的复合体时,可以使用预先将它们混合而得的混合物,也可以将各自配合・干燥・成型,然后进行混合。

[0071] 另外,之后可以对复合体的成型物赋予聚合物等各种有机物、颜料等各种无机物。

[0072] 构成本发明涉及的复合体的磷酸钙的平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下,但也可以使平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下或 200nm 以下。

[0073] 碳酸钙・纤维复合体

[0074] 如上所述,本发明的磷酸钙・纤维复合体例如可以通过使碳酸钙・纤维复合体与磷酸反应而制造。

[0075] 碳酸钙・纤维复合体可以通过在含有纤维的溶液中合成碳酸钙而有效地制造。特别是在优选方式中,可以通过在空化气泡的存在下合成碳酸钙而有效地制造平均粒径小的碳酸钙与纤维的复合体。

[0076] 在优选方式中,构成复合体的碳酸钙微粒的平均一次粒径小于 $5\mu\text{m}$,但也可以使用平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下或 500nm 以下的碳酸钙,也可以进一步使用平均一次粒径为 200nm 以下或 100nm 以下的碳酸钙。另外,也可以使碳酸钙微粒的平均一次粒径为 10nm 以上。

[0077] 另外,本发明中碳酸钙可以采用微细的一次粒子凝聚而成的二次粒子的形态,可以通过熟化工序生成与用途对应的二次粒子,也可以通过粉碎使凝聚块变细。作为粉碎的

方法,可举出球磨机、砂磨机、冲击式磨机、高压均质机、低压均质机、DYNO-MILL、超声波研磨机、Kanda grinder、磨碎机、石臼型研磨器、振动磨机、切碎机、喷射磨机、粉碎机、打浆机、短轴挤出机、双轴挤出机、超声波搅拌机、家庭用榨汁机等。

[0078] 由本发明得到的复合体可以以各种形状进行使用,例如可以制成粉体、颗粒、模型(モールド)、水性悬浮液、糊料、片材、其它形状来使用。另外,也可以将复合体作为主成分与其它材料一起制成模型、粒子、颗粒等成型体。对进行干燥制成粉体时的干燥机也没有特别限制,例如可以适当地使用气流干燥机、带式干燥机、喷雾干燥机等。

[0079] 由本发明得到的复合体可以用于各种用途,例如可以广泛用于纸、纤维、纤维素系复合材料、过滤材料、涂料、塑料或其它树脂、橡胶、弹性体、陶瓷、玻璃、轮胎、建筑材料(沥青、石棉、水泥、板材、混凝土、砖、瓷砖、胶合板、纤维板等)、各种载体(催化剂载体、医药载体、农药载体、微生物载体等)、吸附剂(除去杂质、除臭、除湿等)、抗皱剂、粘土、研磨材料、改性剂、修补材料、隔热材料、防潮材料、防水材料、耐水材料、遮光材料、密封剂、屏蔽材料、防虫剂、粘接剂、油墨、化妆品、医用材料、糊料材料、过滤材料、阻燃材料、卫生用品(一次性尿布、卫生巾、失禁者用衬垫、母乳衬垫等)等所有用途。另外,可以用于上述用途中的各种填充剂、涂敷剂等。其中,优选吸附剂(除去杂质、除臭、除湿等)、过滤材料和卫生用品(一次性尿布、卫生巾、失禁者用衬垫、母乳衬垫)。

[0080] 本发明的复合体可以用于造纸用途,例如可举出印刷用纸、报纸、喷墨用纸、PPC用纸、牛皮纸、高级纸、铜版纸、微涂铜版纸、包装纸、薄页纸、彩色高级纸、铸涂纸、无碳纸、标签纸、热敏纸、各种花式纸、水溶纸、剥离纸、工艺纸、壁纸原纸、不燃纸、阻燃纸、层压板原纸、电池隔膜、缓冲纸、描图纸、含浸纸、ODP用纸、建材用纸、装饰纸、信封纸、胶带纸、热交换纸、化纤纸、灭菌纸、耐水纸、耐油纸、耐热纸、光催化纸、化妆纸(吸油等)、各种卫生纸(手纸、面巾纸、擦拭纸、尿布、生理用品等)、烟草纸、板纸(裱面纸、中芯原纸、白板纸等)、纸盘原纸、杯原纸、烘焙纸、砂纸、合成纸等。即,根据本发明,与仅将一次粒径小的磷酸钙配合在纤维中的情况不同,能够得到不仅磷酸钙容易留着在片材中、而且磷酸钙不凝聚地均匀分散的片材。此时,磷酸钙不仅固定在纤维的外表面・管腔的内侧,还生成在微纤维的内侧,该形态由电子显微镜观察的结果来确认。

[0081] 另外,使用由本发明得到的复合体时,一般可以并用被称为无机填料和有机填料的粒子、各种纤维。例如,作为无机填料,可举出碳酸钙(轻质碳酸钙、重质碳酸钙)、碳酸镁、碳酸钡、氢氧化铝、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锌、粘土(高岭土、煅烧高岭土、层状高岭土)、滑石、氧化锌、硬脂酸锌、二氧化钛、由硅酸钠和无机酸制造的二氧化硅(白碳、二氧化硅/碳酸钙复合体、二氧化硅/二氧化钛复合体)、白土、膨润土、硅藻土、硫酸钙、沸石、将由脱墨工序得到的灰分再生利用的无机填料和在进行再生的过程中与二氧化硅或碳酸钙形成了复合体的无机填料等。作为碳酸钙-二氧化硅复合物,除碳酸钙和/或轻质碳酸钙-二氧化硅复合物以外,也可以并用白碳这样的非晶二氧化硅。作为有机填料,可举出脲醛树脂、聚苯乙烯树脂、酚醛树脂、微小中空粒子、丙烯酰胺复合体、来源于木材的物质(微细纤维、微纤维纤维、粉体洋麻)、改性不溶性淀粉、未糊化淀粉等。作为纤维,当然可以使用纤维素等天然纤维,也可以没有限制地使用由石油等原料人工合成的合成纤维、和人造丝、莱赛尔等再生纤维(半合成纤维)、以及无机纤维等。作为天然纤维,除上述以外,可举出羊毛、丝、胶原蛋白纤维等蛋白系纤维,几丁质、壳聚糖纤维、海藻酸纤维等复合糖链系纤维等。作为

纤维素系的原料,可例示纸浆纤维(木材纸浆、非木材纸浆)、细菌纤维素、海鞘等来自动物的纤维素、藻类等,木材纸浆只要将木材原料纸浆化而进行制造即可。作为木材原料,可例示赤松、黑松、冷杉、云杉、红松、落叶松、日本冷杉、铁杉、日本柳杉、日本扁柏、落叶松、白叶冷杉(*Abies veitchii*)、鱼鳞云杉、柏树、道格拉斯冷杉、加拿大铁杉、白冷杉、云杉、香脂冷杉、雪松、松树、南洋松、辐射松等针叶树以及它们的混合材料,日本山毛榉、桦木、日本桤木、橡树、红楠、栗树、白桦、黑杨、杨树、水曲柳、甜杨、桉树、红树、柳桉、金合欢等阔叶树和它们的混合材料。将木材原料纸浆化的方法没有特别限定,可例示在造纸工业中一般使用的纸浆化法。木材纸浆可以根据纸浆化法进行分类,例如可举出利用牛皮纸法、亚硫酸盐法、烧碱法、多硫化物法等方法蒸煮而得的化学纸浆;利用精磨机、磨床等的机械力进行纸浆化而得到的机械纸浆;在利用化学试剂进行预处理之后,利用机械力进行纸浆化而得到的半化学纸浆;废纸纸浆;脱墨纸浆等。木材纸浆可以为未漂白(漂白前)的状态,也可以为漂白(漂白后)的状态。作为来自非木材的纸浆,可例示棉、麻、剑麻、马尼拉麻、亚麻、稻草、竹、甘蔗渣、洋麻、甘蔗、玉米、稻梗、小构树(葡蟠)、黄瑞香等。木材纸浆和非木材纸浆可以为未打浆和打浆中的任一种。作为合成纤维,可举出聚酯、聚酰胺、聚烯烃、丙烯酸纤维,作为半合成纤维,可举出人造丝、乙酸酯等,作为无机纤维,可举出玻璃纤维、碳纤维、各种金属纤维等。对于以上物质,它们既可以单独使用,又可以组合2种以上使用。

[0082] 构成本发明的复合体的磷酸钙的平均粒径、形状等可以通过利用电子显微镜的观察来确认。并且,通过调整合成碳酸钙、磷酸钙时的条件,能够将具有各种大小、形状的微粒与纤维复合化。

[0083] 空化气泡

[0084] 在本发明涉及的复合体的制法中,在一个方式中,可以在空化气泡的存在下合成碳酸钙和/或磷酸钙。在本发明中,空化是指在流体的流动中因压力差而在短时间内发生泡的产生和消失的物理现象,也称为空洞现象。因空化而产生的气泡(空化气泡)是在流体中压力在极短时间内变得低于饱和蒸气压时,将存在于液体中的100微米以下的极微小的“气泡核”作为核而产生的。

[0085] 在本发明中,可以在反应容器内在空化气泡存在的条件下进行反应,也可以在不产生空化气泡这样的条件下进行反应。任一情况下,反应容器均优选为能够维持密闭状态的压力容器,但即便使用开放体系的反应容器也完全没有问题。应予说明,本发明中的压力容器是指能够施加0.005MPa以上的压力的容器。在不产生空化气泡这样的条件的情况下,压力容器内的压力以静压计优选为0.005MPa~0.9MPa。

[0086] 本发明中空化气泡可以利用公知的方法在反应容器内产生。例如,认为通过以高压喷射流体而产生空化气泡,通过在流体内高速搅拌而产生空化,通过在流体内发生爆炸而产生空化,利用超声波振子而产生空化(振动型空化,Vibratory cavitation)等。

[0087] 特别是在本发明中,为了容易进行空化气泡的产生和控制,优选以高压喷射流体而产生空化气泡。该方式中,通过使用泵等将喷射液体压缩并以高速介由喷嘴等进行喷射,从而因在喷嘴附近的极高的剪切力和急剧的减压而产生液体本身的膨胀,与此同时产生空化气泡。利用流体喷流的方法中空化气泡的产生效率高,能够产生具有更强力的破裂冲击力的空化气泡。在本发明中,合成碳酸钙和/或磷酸钙时存在受到控制的空化气泡,与流体机械中自发产生的带来无法控制的危害的空化气泡明显不同。

[0088] 在本发明中,可以将原料等的反应溶液直接用作喷射液体而产生空化,也可以向反应容器内喷射某些流体而产生空化气泡。液体喷流要形成喷流的流体只要为流动状态即可,可以为液体、气体、粉体或纸浆等固体中的任一种,也可以为它们的混合物。如果需要,可以进一步在上述流体中加入二氧化碳等其它流体作为新的流体。上述流体和新的流体可以均匀地混合后进行喷射,也可以分别进行喷射。

[0089] 液体喷流是液体或者固体粒子、气体分散或混在于液体中的流体的喷流,是指含有纸浆、无机物粒子的浆料、气泡的液体喷流。此处提及的气体也可以包含因空化而产生的气泡。

[0090] 空化在液体被加速而局部的压力变得低于该液体的蒸气压时产生,所以流速和压力特别重要。因此,表示空化状态的基本的无量纲数、空化数 (Cavitation Number) σ 如以下的数学式1所定义 (加藤洋治编“新版空化・基础和最近的进步”,槇书店,1999年)。

$$\sigma = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho U^2} \quad (1)$$

[0092] 此处,空化数大表示该流动场处于难以产生空化的状态。特别是通过像空化喷流这样的喷嘴或孔管而产生空化的情况下,根据喷嘴上游侧压力 p_1 、喷嘴下游侧压力 p_2 、试样水的饱和蒸气压 p_v ,空化数 σ 可以如下述式(2)那样进行改写,在空化喷流中 p_1 、 p_2 、 p_v 间的压力差大,成为 $p_1 \geq p_2 \geq p_v$,因而空化数 σ 可以进一步如以下的数学式2那样进行近似 (H. Soyama, J. Soc. Mat. Sci. Japan, 47 (4), 381, 1998)。

$$\sigma = \frac{P_2 - P_v}{P_1 - P_2} \approx \frac{P_2}{P_1} \quad (2)$$

[0094] 对于本发明中的空化的条件,上述的空化数 σ 较佳为0.001~0.5,优选为0.003~0.2,特别优选为0.01~0.1。空化数 σ 小于0.001时,因为空化气泡破裂时与周围的压力差低而效果变小,大于0.5时,流动的压力差低而难以产生空化。

[0095] 另外,通过喷嘴或孔管喷射喷射液而产生空化时,喷射液的压力(上游侧压力)较佳为0.01MPa~30MPa,优选为0.7MPa~20MPa,更优选为2MPa~15MPa。上游侧压力小于0.01MPa时,在与下游侧压力之间难以产生压力差而作用效果小。另外,高于30MPa时,需要特殊的泵和压力容器,因能耗变大而在成本上不利。另一方面,容器内的压力(下游侧压力)以静压计优选为0.005MPa~0.9MPa。另外,容器内的压力与喷射液的压力之比优选为0.001~0.5的范围。

[0096] 喷射液的喷流的速度较佳为1m/秒~200m/秒的范围,优选为20m/秒~100m/秒的范围。喷流的速度小于1m/秒时,因为压力下降少,难以产生空化,所以其效果较弱。另一方面,大于200m/秒时,要求高压而需要特别的装置,因而成本上不利。

[0097] 本发明中的空化产生场所只要在合成碳酸钙和/或磷酸钙的反应容器内产生即可。另外,可以单次处理,但可以按所需次数进行循环。还可以使用多个产生机构按照并列或者顺序进行处理。

[0098] 用于产生空化的液体的喷射可以在大气开放的容器中进行,但为了控制空化,优选在压力容器中进行。

[0099] 通过液体喷射产生空化时,作为反应溶液的消石灰的水性悬浮液的固体成分浓度

优选为30重量%以下,更优选为20重量%以下。因为如果为这样的浓度,则容易使空化气泡在反应体系内均匀地发挥作用。另外,从反应效率的方面考虑,作为反应溶液的消石灰的水性悬浮液的固体成分浓度优选为0.1重量%以上。

[0100] 本发明中,反应液的pH在反应开始时偏碱性,但随着碳酸化反应进行而变为中性。因此,可以通过监测反应液的pH来控制反应。

[0101] 本发明中,通过提高液体的喷射压力,能够使喷射液的流速增大,与此相伴,压力下降,从而产生更强力的空化。另外,通过增加反应容器内的压力,能够使空化气泡破裂的区域的压力变高,气泡与周围的压力差变大,因而气泡剧烈地破裂使冲击力增大。能够进一步促进导入的二氧化碳的溶解和分散。反应温度优选为0℃~90℃,特别优选为10℃~60℃。一般认为在熔点与沸点的中间点冲击力最大,因此为水性溶液时,优选为50℃左右,即便为其以下的温度,也不受蒸气压的影响,因此只要为上述范围就能得到较高的效果。

[0102] 在本发明中,可以通过添加表面活性剂而降低用于产生空化所需的能量。作为使用的表面活性剂,可举出公知或新型的表面活性剂,例如脂肪酸盐、高级烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、高级醇、烷基酚、脂肪酸等烯化氧加合物等非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂等。可以为由它们中的单一成分构成的物质,也可以为2种以上的成分的混合物。添加量只要是用于降低喷射液和/或被喷射液的表面张力所需的量即可。

[0103] 微粒与纤维的复合体的合成

[0104] 在本发明的一个方式中,在含有纤维的溶液中合成碳酸钙时,碳酸钙的合成方法可以采用公知的方法。例如,可以利用二氧化碳法、可溶性盐反应法、石灰·烧碱法、烧碱法等来合成碳酸钙,在优选方式中,利用二氧化碳法合成碳酸钙。

[0105] 一般利用二氧化碳法制造碳酸钙时,使用石灰(Lime)作为钙源,通过向生石灰CaO中加入水而得到消石灰Ca(OH)₂的消化工序和向消石灰中吹入二氧化碳CO₂而得到碳酸钙CaCO₃的碳酸化工序来合成碳酸钙。此时,可以使向生石灰中加入水而制备的消石灰的悬浮液通过过滤网而除去悬浮液中含有的低溶解性的石灰粒。另外,可以将消石灰直接作为钙源。在本发明中利用二氧化碳法合成碳酸钙时,只要将二氧化碳导入反应体系内进行碳酸化反应即可。

[0106] 一般,作为利用二氧化碳法制造碳酸钙时的反应容器(碳酸化反应机:碳酸化器),已知有气体吹入型碳酸化器和机械搅拌型碳酸化器。在气体吹入型碳酸化器中,向装有消石灰悬浮液(石灰乳)的碳酸化反应槽中吹入二氧化碳,使消石灰与二氧化碳反应,但仅单纯地吹入二氧化碳时,难以将气泡的大小控制得均匀且微细,从反应效率的观点考虑有限制。另一方面,在机械搅拌型碳酸化器中,通过在碳酸化器内部设置搅拌机,向该搅拌机的附近导入二氧化碳,从而使二氧化碳成为微细的气泡,提高消石灰与二氧化碳的反应效率(『水泥·石膏·石灰手册』技报堂出版,1995年,495页)。

[0107] 但是,像机械搅拌型碳酸化器那样利用设置在碳酸化反应槽内部的搅拌机进行搅拌时,有时反应液的浓度高,或者进行碳酸化反应时反应液的阻力大而难以进行充分的搅拌,因此难以精确地控制碳酸化反应,或者为了进行充分的搅拌对搅拌机施加相当的负荷,在能源上变得不利。另外,气体的吹入口位于碳酸化器的下部,为了充分搅拌而在碳酸化器的底部附近设置有搅拌机的叶片。由于溶解性低的石灰过滤残渣沉降快,所以经常滞留在

底部,堵塞气体吹入口,或者打破搅拌机的平衡。并且,在现有的方法中,除碳酸化器以外,还需要搅拌机、用于向碳酸化器导入二氧化碳的设备,在设备方面也耗费成本。而且,在机械搅拌型碳酸化器中,虽然通过搅拌机使供给到搅拌机附近的二氧化碳微细来提高消石灰与二氧化碳的反应效率,但是反应液的浓度高的情况下等,无法充分使二氧化碳微细化,在碳酸化反应方面,也难以准确地控制生成的碳酸钙的形态等。在本发明的优选方式中,通过在空化气泡的存在下合成碳酸钙,能够有效地进行碳酸化反应,制造均匀的碳酸钙微粒。特别是通过使用喷流空化,能够在没有叶片等机械式搅拌机的情况下进行充分的搅拌。本发明中,可以使用一直以来公知的反应容器,当然,使用如上所述的气体吹入型碳酸化器、机械搅拌型碳酸化器也没有问题,也可以在这些容器上组合使用喷嘴等的喷流空化。

[0108] 利用二氧化碳法合成碳酸钙时,消石灰的水性悬浮液的固体成分浓度优选为0.1~40重量%,更优选为0.5~30重量%,进一步优选为1~20重量%左右。如果固体成分浓度低则反应效率低,制造成本变高,如果固体成分浓度过高则流动性变差,反应效率下降。在本发明的优选方式中,由于在空化气泡的存在下合成碳酸钙,所以即便使用固体成分浓度高的悬浮液(浆料),也能够适当地混合反应液和二氧化碳。

[0109] 作为含有消石灰的水性悬浮液,可以使用通过用于合成碳酸钙的物质,例如,可以将消石灰与水混合来制备,或者将生石灰(氧化钙)用水消化(digestion)来制备。消化时的条件没有特别限制,例如,CaO的浓度可以为0.1重量%以上,优选为1重量%以上,温度可以为20~100℃,优选为30~100℃。另外,在消化反应槽(消化器)的平均滞留时间也没有特别限制,例如,可以为5分钟~5小时,优选为2小时以内。当然,消化器可以为分批式也可以为连续式。此外,本发明中可以将碳酸化反应槽(碳酸化器)和消化反应槽(消化器)分开,另外,也可以使用一个反应槽作为碳酸化反应槽和消化反应槽。

[0110] 在本发明中,悬浮液的制备等使用水,作为该水,可以使用通常的自来水、工业用水、地下水、井水等,除此之外,可以适当地使用离子交换水、蒸馏水、超纯水、工业废水、将碳酸化工序中得到的碳酸钙浆料进行分离·脱水时得到的水。

[0111] 另外在本发明中,可以使碳酸化反应槽的反应液循环而作为含有氢氧化钙的液体使用。通过如此使反应液循环,增加反应液与二氧化碳的接触,从而提高反应效率,容易得到所希望的碳酸钙。

[0112] 本发明中,含有二氧化碳(二氧化碳气体)的气体被吹入反应容器,与反应液混合。根据本发明,即便没有风扇、鼓风机等气体供给装置也能够将二氧化碳供给到反应液。特别是使用空化气泡的情况下,利用空化气泡使二氧化碳微细化,因而能够高效地进行碳酸化反应。

[0113] 本发明中,含有二氧化碳的气体的二氧化碳浓度没有特别限制,二氧化碳浓度越高越好。另外,向反应容器导入的二氧化碳的量可以没有限制地适当选择,例如,优选每1kg消石灰使用100~10000L/时的流量的二氧化碳。

[0114] 本发明的含有二氧化碳的气体实质上可以为纯粹的二氧化碳气体,也可以为与其它气体的混合物。例如,除二氧化碳气体以外,也可以使用含有空气、氮等非活性气体的气体作为含有二氧化碳的气体。另外,作为含有二氧化碳的气体,除二氧化碳气体(二氧化碳)以外,还可以适当使用从造纸厂的焚烧炉、燃煤锅炉、重油锅炉等中排出的废气作为含二氧化碳气体。此外,也可以使用由石灰煅烧工序产生的二氧化碳进行碳酸化反应。

[0115] 在制造本发明的复合体时,可以进一步添加公知的各种助剂。例如,可以在碳酸化反应中添加螯合剂,具体而言,可举出柠檬酸、苹果酸、酒石酸等聚羟基羧酸、草酸等二羧酸、葡萄糖酸等糖酸、亚氨基二乙酸、乙二胺四乙酸等氨基聚羧酸和它们的碱金属盐、六偏磷酸、三聚磷酸等聚磷酸的碱金属盐、谷氨酸、天冬氨酸等氨基酸和它们的碱金属盐、乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸烯丙酯等酮类、蔗糖等糖类、山梨糖醇等多元醇。另外,作为表面处理剂,可以添加棕榈酸、硬脂酸等饱和脂肪酸、油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸、脂环族羧酸、枞酸等树脂酸、它们的盐或酯和醚、醇系活性剂、失水山梨糖醇脂肪酸酯类、酰胺系、胺系表面活性剂、聚氧化烯烷基醚类、聚氧乙烯壬基苯基醚、 α -烯烴磺酸钠、长链烷基氨基酸、氧化胺、烷基胺、季铵盐、氨基羧酸、膦酸、多元羧酸、缩合磷酸等。另外,可以根据需要使用分散剂。作为该分散剂,例如,有聚丙烯酸钠、蔗糖脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、丙烯酸-马来酸共聚物铵盐、甲基丙烯酸-萘氧基聚乙二醇丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲基丙烯酸酯共聚物铵盐、聚乙二醇单丙烯酸酯等。它们可以单独使用或组合多种使用。另外,添加的时机在碳酸化反应的前后均可。这样的添加剂相对于消石灰,可以优选以0.001~20%添加,更优选以0.1~10%的量添加。

[0116] 纤维

[0117] 本发明中,将磷酸钙与纤维复合体化。构成复合体的纤维没有特别限制,例如,当然可以使用纤维素等天然纤维,也可以没有限制地使用由石油等原料人工合成的合成纤维、和人造丝、莱赛尔等再生纤维(半合成纤维)、以及无机纤维等。作为天然纤维,除了上述纤维以外,可举出羊毛、丝、胶原蛋白纤维等蛋白系纤维,几丁质·壳聚糖纤维、海藻酸纤维等复合糖链系纤维等。作为纤维素系的原料,可例示纸浆纤维(木材纸浆、非木材纸浆)、细菌纤维素、海鞘等来自动物的纤维素、藻类等,木材纸浆只要将木材原料纸浆化进行制造即可。作为木材原料,可例示赤松、黑松、冷杉、云杉、红松、落叶松、日本冷杉、铁杉、日本柳杉、日本扁柏、落叶松、白叶冷杉、鱼鳞云杉、柏树、道格拉斯冷杉、加拿大铁杉、白冷杉、云杉、香脂冷杉、雪松、松树、南洋松、辐射松等针叶树和它们的混合材料,日本山毛榉、桦木、日本桤木、橡树、红楠、栗树、白桦、黑杨、杨树、水曲柳、甜杨、桉树、红树、柳桉、金合欢等阔叶树和它们的混合材料。

[0118] 将木材原料纸浆化的方法没有特别限定,可例示在造纸工业中一般使用的纸浆化法。木材纸浆可以根据纸浆化法进行分类,例如可举出:利用牛皮纸法、亚硫酸盐法、烧碱法、多硫化物法等方法进行蒸煮而得的化学纸浆;利用精磨机、磨床等的机械力进行纸浆化而得到的机械纸浆;在利用化学试剂进行预处理之后,利用机械力进行纸浆化而得到的半化学纸浆;废纸纸浆;脱墨纸浆等。木材纸浆可以是未漂白(漂白前)的状态,也可以是漂白(漂白后)的状态。

[0119] 作为来自非木材的纸浆,可例示棉、麻、剑麻、马尼拉麻、亚麻、稻草、竹、甘蔗渣、洋麻、甘蔗、玉米、稻梗、小构树(葡蟠)、黄瑞香等。

[0120] 纸浆纤维可以为未打浆和打浆中的任一种,根据复合体片材的物性进行选择即可,优选进行打浆。由此,能够期待片材强度的提高以及碳酸钙的固定促进。

[0121] 作为合成纤维,可举出聚酯、聚酰胺、聚烯烃、丙烯酸纤维,作为半合成纤维,可举出人造丝、乙酸酯等,作为无机纤维,可举出玻璃纤维、碳纤维、各种金属纤维等。

[0122] 另外,这些纤维素原料也可以通过进一步实施处理而作为粉末纤维素、氧化纤维

素等化学改性纤维素、和纤维素纳米纤维：CNF（微纤维化纤维素：MFC、TEMPO氧化CNF、磷酸酯化CNF、羧甲基化CNF、机械粉碎CNF等）使用。作为本发明中使用的粉末纤维素，例如，可以使用通过对将精选纸浆进行酸水解后得到的未分解残渣进行精制・干燥、粉碎・筛分的方法而制造的棒轴状的具有一定粒径分布的结晶性纤维素粉末，也可以使用KC FLOCK（日本造纸制）、CEOLUS（旭化成化学制）、Avicel（FMC公司制）等市售品。粉末纤维素中的纤维素的聚合度优选为100~1500左右，利用X射线衍射法测得的粉末纤维素的结晶度优选为70~90%，利用激光衍射式粒度分布测定装置测得的体积平均粒径优选为1 μ m~100 μ m。本发明中使用的氧化纤维素例如可以通过在选自N-氧自由基化合物和溴化物、碘化物或它们的混合物中的化合物的存在下使用氧化剂在水中进行氧化而得到。作为纤维素纳米纤维，使用对上述纤维素原料进行解纤的方法。作为解纤方法，例如可以使用通过将纤维素、氧化纤维素等化学改性纤维素的水悬浮液等利用精磨机、高压均质机、磨床、单轴或多轴混炼机、珠磨机等进行机械研磨或打浆而解纤的方法。也可以使用1种上述方法或组合多种上述方法来制造纤维素纳米纤维。制造的纤维素纳米纤维的纤维直径可以通过电子显微镜观察等进行确认，例如在5nm~1000nm，优选在5nm~500nm，更优选在5nm~300nm的范围。制造该纤维素纳米纤维时，在对纤维素进行解纤和/或微细化之前和/或之后，也可以进一步添加任意的化合物使其与纤维素纳米纤维反应，制成羟基被修饰的纤维素。作为修饰的官能团，可举出乙酰基、酯基、醚基、酮基、甲酰基、苯甲酰基、缩醛、半缩醛、肟、异肟、丙二烯、硫醇基、脲基、氰基、硝基、偶氮基、芳基、芳烷基、氨基、酰胺基、酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙酰基、丙炔酰基、丁酰基、2-丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一酰基、十二酰基、肉豆蔻酰基、棕榈酰基、硬脂酰基、新戊酰基、苯甲酰基、萘甲酰基、烟酰基、异烟酰基、糠酰基、肉桂酰基等酰基、2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酰基等异氰酸酯基、甲基、乙基、丙基、2-丙基、丁基、2-丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基等烷基、环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、氧基、硫杂环丙烷基、硫杂环丁烷基等。这些取代基中的氢可以被羟基、羧基等官能团所取代。另外，烷基中的一部分可以为不饱和键。作为用于导入这些官能团的化合物，没有特别限定，例如，可举出具有来自磷酸的基团的化合物、具有来自羧酸的基团的化合物、具有来自硫酸的基团的化合物、具有来自磺酸的基团的化合物、具有烷基的化合物、具有来自胺的基团的化合物等。作为具有磷酸基的化合物，没有特别限定，可举出磷酸、属于磷酸的锂盐的磷酸二氢锂、磷酸氢二锂、磷酸三锂、焦磷酸锂、聚磷酸锂。还可举出属于磷酸的钠盐的磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、焦磷酸钠、聚磷酸钠。还可举出属于磷酸的钾盐的磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾、焦磷酸钾、聚磷酸钾。还可举出属于磷酸的铵盐的磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、焦磷酸铵、聚磷酸铵等。其中，从磷酸基导入的效率、容易适用于工业的观点考虑，优选磷酸、磷酸的钠盐、磷酸的钾盐、磷酸的铵盐，更优选磷酸二氢钠、磷酸氢二钠，没有特别限定。作为具有羧基的化合物，没有特别限定，可举出马来酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、富马酸、戊二酸、己二酸、衣康酸等二羧酸化合物，柠檬酸、乌头酸等三羧酸化合物。作为具有羧基的化合物的酸酐，没有特别限定，可举出马来酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、衣康酸酐等二羧酸化合物的酸酐。作为具有羧基的化合物的衍生物，没有特别限定，可举出具有羧基的化合物的酸酐的酰亚胺化物、具有羧基的化合物的酸酐的衍生物。作为具有羧基的化合物的酸酐的酰亚胺化物，没有特别限定，可举出马来酰亚胺、琥珀酰亚

胺、邻苯二甲酰亚胺等二羧酸化合物的酰亚胺化物。作为具有羧基的化合物的酸酐的衍生物,没有特别限定。例如,可举出二甲基马来酸酐、二乙基马来酸酐、二苯基马来酸酐等具有羧基的化合物的酸酐中的至少一部分氢原子被取代基(例如烷基、苯基等)取代而得的物质。在上述具有来自羧酸的基团的化合物中,从容易适用于工业、容易气化的方面考虑,优选马来酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐,没有特别限定。另外,即使不进行化学键合,也可以以修饰的化合物物理吸附于纤维素纳米纤维的形式修饰纤维素纳米纤维。作为物理吸附的化合物,可举出表面活性剂等,可以使用阴离子性、阳离子性、非离子性中的任一种。在将纤维素解纤和/或粉碎之前进行上述修饰时,也可以在解纤和/或粉碎后使这些官能团脱离,恢复成原来的羟基。通过施加如上的修饰,能够促进纤维素纳米纤维的解纤,或者在使用纤维素纳米纤维时容易与各种物质混合。

[0123] 以上示出的纤维既可以单独使用,也可以混合多种使用。其中,优选含有木材纸浆、或者含有木材纸浆与非木材纸浆和/或合成纤维的组合,更优选仅为木材纸浆。

[0124] 在优选方式中,构成本发明的复合体的纤维为纸浆纤维。另外,例如也可以将从造纸厂的废水中回收的纤维状物质供给于本发明的碳酸化反应。通过将这样的物质供给到反应槽中,能够合成各种复合粒子,另外,在形状上也能够合成纤维状粒子等。

[0125] 在本发明中,除纤维以外,也可以使用不直接参与碳酸化反应但被作为生成物的碳酸钙所引入而生成复合粒子这样的物质。本发明中,使用以纸浆纤维为代表的纤维,除此以外,也可以通过在含有无机粒子、有机粒子、聚合物等的溶液中合成碳酸钙而进一步制造引入了这些物质的复合粒子。

[0126] 反应条件

[0127] 本发明中碳酸化反应的条件没有特别限制,可以根据用途适当地设定。例如,碳酸化反应的温度可以为0~90℃,优选为10~70℃。反应温度可以通过利用温度调节装置来控制反应液的温度,如果温度低则反应效率下降,成本变高,另一方面,如果超过90℃则有粗大的碳酸钙粒子变多的趋势。

[0128] 另外,本发明中碳酸化反应可以为分批反应,也可以为连续反应。一般,从排出碳酸化反应后的残留物的便利性考虑,优选进行分批反应工序。反应的规模没有特别限制,可以以100L以下的规模进行反应,也可以以超过100L的规模进行反应。反应容器的大小例如可以为10L~100L左右,也可以为100L~1000L左右。

[0129] 此外,碳酸化反应可以通过监测反应悬浮液的pH来控制,根据反应液的pH曲线,例如可以进行碳酸化反应直至pH小于9,优选pH小于8,更优选pH为7左右。

[0130] 另一方面,也可以通过监测反应液的电导率来控制碳酸化反应。优选进行碳酸化反应直至电导率下降至1mS/cm以下。

[0131] 另外,碳酸化反应可以利用反应时间来控制,具体而言,可以调整反应物在反应槽滞留的时间来控制。此外,在本发明中,也可以通过搅拌碳酸化反应槽的反应液,或者使碳酸化反应为多步反应来控制反应。

[0132] 作为本发明中的磷酸化反应条件,可以通过变更体系的反应温度、磷酸的投入时间、磷酸的添加率、搅拌条件、两者混合后的搅拌放置(熟化)时间、反应体系的浓度等来合成所希望的形状、大小的磷酸钙。优选反应温度在20~80℃的范围进行反应,进一步优选为30~60℃。

[0133] 对于磷酸的投入时间,一般优选向碳酸钙的水浆料中投入磷酸的方法,这种情况下,优选不一次性投入磷酸而是用10~60分钟以上投入的方法。如果一次性投入,则粒子凝聚或者空孔容易变形。根据反应的规模、使用的原料浓度而不同,例如,可以以0.01~5000g/min的速度添加。

[0134] 对于磷酸的添加率,相对于碳酸钙的固体成分,优选为10~100%,特别优选为20~60%。

[0135] 对于搅拌条件,优选以一定以上的强搅拌力进行搅拌。如果搅拌力弱则有粒子整体无法形成均匀的空孔状态的趋势。例如,可以以100~5000rpm进行搅拌。

[0136] 对于熟化时间,在两者混合后,优选搅拌并熟化10分钟以上,更优选为30分钟以上。

[0137] 对于反应时的浓度,考虑到碳酸钙的生产效率,碳酸钙悬浮液的浓度优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%。磷酸和/或水溶性磷酸盐的浓度优选为40~60质量%。

[0138] 作为使用的水溶性磷酸盐,可举出磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、磷酸三铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵等。

[0139] 由本发明得到的磷酸钙与通过原料使用碳酸钙和磷酸的一般方法得到的磷酸钙相比,具有粒径小的特征,一次粒径为5 μ m以下,优选为2.5 μ m以下,也可以为1 μ m以下。

[0140] 实施例

[0141] 以下举出实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于所述实施例。另外,只要本说明书中没有特别记载,则浓度、份等为重量基准,数值范围包含其端点而记载。

[0142] 实验1:碳酸钙微粒与纸浆纤维的复合体的合成

[0143] 准备含有氢氧化钙(消石灰:Ca(OH)₂,1250g)和阔叶树漂白牛皮纸浆(LBKP,加拿大标准游离度CSF:460mL,1250g)的水性悬浮液100L。将该水性悬浮液放入500L容量的空化装置中,向反应容器中吹入二氧化碳,利用二氧化碳法合成碳酸钙微粒与纤维的复合体。反应温度约为25℃,二氧化碳以市售的液化气体为供给源,二氧化碳的吹入量为12L/min,在反应液的pH达到约7的阶段停止反应(反应前的pH约为12.8)。

[0144] 在复合体的合成中,如图1所示使反应溶液循环并向反应容器内喷射,由此在反应容器内产生空化气泡。具体而言,介由喷嘴(喷嘴直径:1.5mm)以高压喷射反应溶液而产生空化气泡,喷流速度约为70m/s,入口压力(上游压力)为7MPa,出口压力(下游压力)为0.3MPa。

[0145] 用电子显微镜观察得到的生成物(样品A),结果能够确认生成了一次粒径为60~90nm的碳酸钙覆盖纸浆纤维表面的复合体(图2)。在复合体中,观察到碳酸钙自固定在纸浆纤维上的情形。测定灰分,结果为56%。此处,复合体的灰分是通过将复合体在525℃下加热约2小时后,由残留的灰的重量与原来的固体成分的比率算出的(JIS P 8251:2003)。

[0146] 实验2:磷酸钙与纸浆纤维的复合体的合成

[0147] (1) 样品1(图3):在样品A(595mL,浓度4.2%)中添加磷酸(TOSOH公司制,浓度10%,57g)进行搅拌,得到磷酸钙与纸浆的复合体。具体而言,将样品A在40℃的水浴中用三一电机以850rpm搅拌,用蠕动泵以0.5g/分钟的速度向其中添加磷酸,滴加结束后,再继续搅拌30分钟进行熟化。

[0148] (2) 样品2(图4):在样品A(595mL,浓度4.2%)中添加二氧化钛(堺化学工业公司

制, SSP-25, 1.4g) 和磷酸 (TOSOH公司制, 浓度10%, 57g) 进行搅拌, 得到引入了钛的磷酸钙与纸浆的复合体。除预先向样品A中添加二氧化钛以外, 与样品1同样地进行反应。

[0149] (3) 样品3 (图5): 使磷酸的浓度为60%, 使磷酸的添加量为9.5g, 除此之外, 与上述(1) 同样地合成复合体。

[0150] (4) 样品4 (图6): 使磷酸的浓度为60%, 使磷酸的添加量为9.5g, 除此之外, 与上述(2) 同样地合成复合体。

[0151] 将如上所述得到的复合体用乙醇清洗3次后, 用电子显微镜观察。将结果示于图3~6, 确认了在任意的复合体中, 1次粒径0.5~2.5 μm 左右的磷酸钙均固定于纤维。样品1和2是0.2~1 μm 左右的磷酸钙固定于纤维, 样品3是0.5~2 μm 左右的磷酸钙固定于纤维, 样品4是0.5~2.5 μm 左右的磷酸钙固定于纤维。

[0152] 实验3: 复合体片材的制造和评价

[0153] <复合体片材的制造>

[0154] 将实验1和实验2中制造的复合体 (样品A, 样品1~4) 按照以下的步骤进行片材化 (克重: 约60g/m²)。

[0155] 添加助留剂的情况下, 添加100ppm的阳离子性助留剂 (ND300, HYMO公司制)、100ppm的阴离子性助留剂 (FA230, HYMO公司制), 以500rpm进行搅拌制成悬浮液。由得到的悬浮液基于JIS P 8222制造克重约为60g/m²的复合体片材。不添加助留剂的情况下, 使用复合体的浆料制造克重约为60g/m²的复合体片材 (片材#2-2、#4-2)。

[0156] <复合体片材的评价>

[0157] 将得到的片材用SEM-EDS进行分析, 将结果示于图7~12。进行SEM-EDS测定, 结果明确了添加有钛的样品中, 钛分布固定在片材上 (元素分布图像的蓝色部分为钛)。

[0158] 另外, 如下述的表所示, 由投料比计算的元素的摩尔比 (样品1 • 3: P为29%、Ca为71%/样品2 • 4: P为25%、Ca为62%、Ti为13%) 和由样品表面的SEM-EDS定量的元素的摩尔比无论是否添加助留剂, 都几乎一致。一般来讲, 将钛内添于纸的情况下难以提高钛的留着率, 但通过使用像本发明这样的复合体, 即便不使用化学试剂也能够使钛高效地包含在片材中。

[0159] [表1]

[0160] 表1. 基于SEM-EDS的元素分析结果

[0161]

片材	#1	#2-1	#2-2	#3	#4-1	#4-2	#5
复合体	样品1	样品2	样品2	样品3	样品4	样品4	样品A
有无钛	无	有	有	无	有	有	无
有无助留剂	使用	使用	不使用	使用	使用	不使用	使用
P (摩尔%)	33	30	30	33	32	31	—
ca (摩尔%)	67	63	64	67	61	66	—
Ti (摩尔%)	0	7	7	0	7	4	—

[0162] 另外, 表2中示出对得到的片材的用下述方法测定的物性进行评价的结果。与变换成磷酸前的微粒轻质碳酸钙复合体的片材 (#5) 相比较, 磷酸钙复合体的片材的不透明度提高。另外, 磷酸钙复合体的片材体积大, 弯曲挺度也高。

- [0163] • 克重:JIS P 8124:1998
- [0164] • 厚度:JIS P 8118:1998
- [0165] • 密度:由厚度、克重的测定值算出
- [0166] • 灰分:JIS P 8251:2003
- [0167] • 白度:JIS P 8212:1998
- [0168] • 不透明度:JIS P 8149:2000
- [0169] • 比散射系数:由TAPPI T425 (ISO 9416) 中规定的式子算出。
- [0170] • 透气抵抗度:JIS P 8117:2009
- [0171] • 平滑度:JIS P 8155:2010
- [0172] • L&W弯曲挺度:基于ISO 2493,用L&W Bending Tester (Lorentzen&Wettre公司制),测定弯曲角度为15度的弯曲挺度。
- [0173] • 裂断长:JIS P 8113:2006
- [0174] • BET比表面积:使用Micromeritics Gemini2360 (岛津制作所制) 并利用氮吸附法算出。
- [0175] [表2]
- [0176] 表2.复合体片材的物性
- [0177]

片材	#1	#2-1	#3	#4-1	#5
克重 (g/m ²)	63.7	64.0	62.3	63.4	62.4
密度 (g/m ³)	0.47	0.40	0.47	0.41	0.62
灰分 (%)	46.6	48.4	50.1	51.3	44.2
白度 (%)	90.3	90.6	90.6	90.9	88.8
不透明度 (%)	88.6	89.7	90.8	91.7	81.7
比散射系数 (m ² /kg)	79.6	86.5	98.6	106.5	49.6
透气抵抗度 (sec)	33	20	26	19	8
平滑度 (sec)	11	12	11	11	8
裂断长 (km)	0.8	0.7	0.7	0.5	1.5
L&W弯曲挺度 ($\mu\text{N} \cdot \text{m}$)	112	149	97	127	64
BET比表面积 (m ² /g)	49.5	52.6	55.0	56.0	13.7

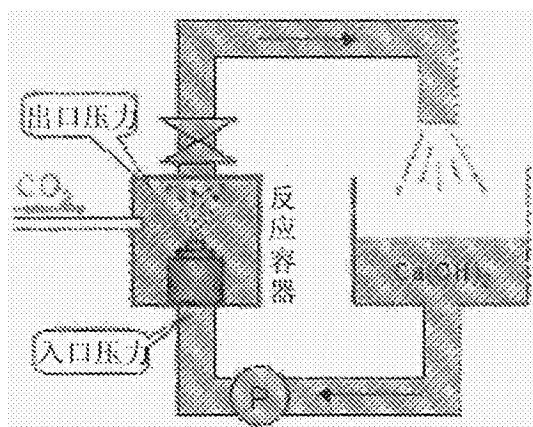


图1

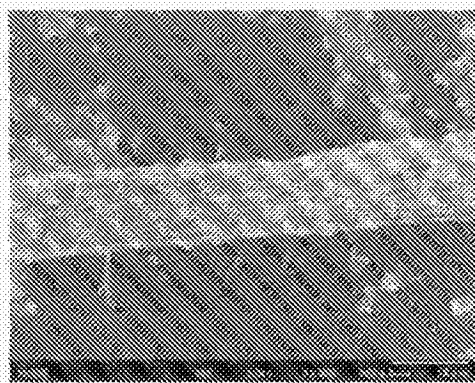


图2

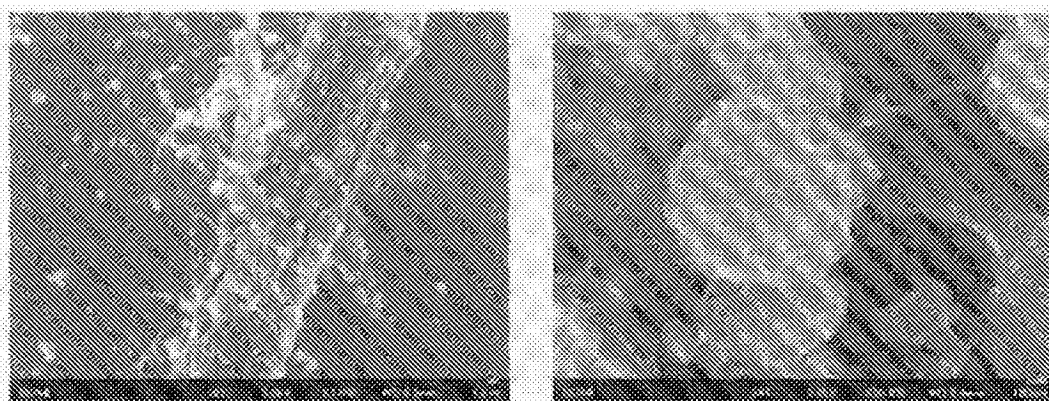


图3

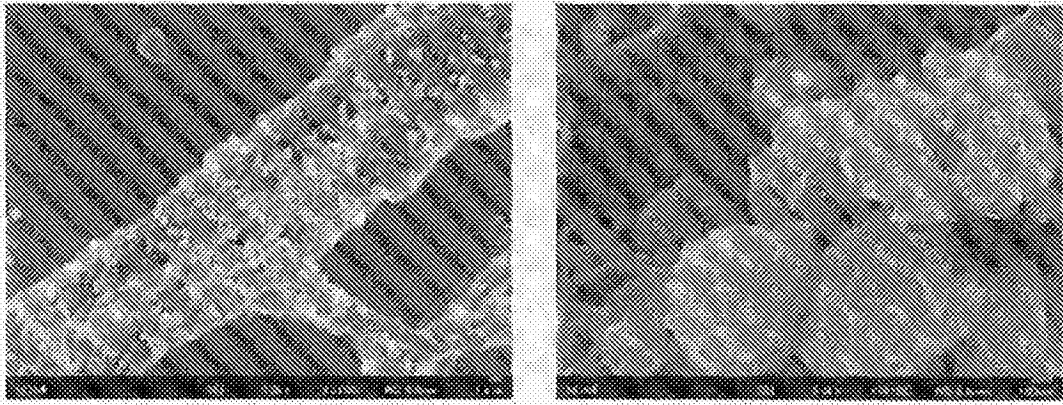


图4

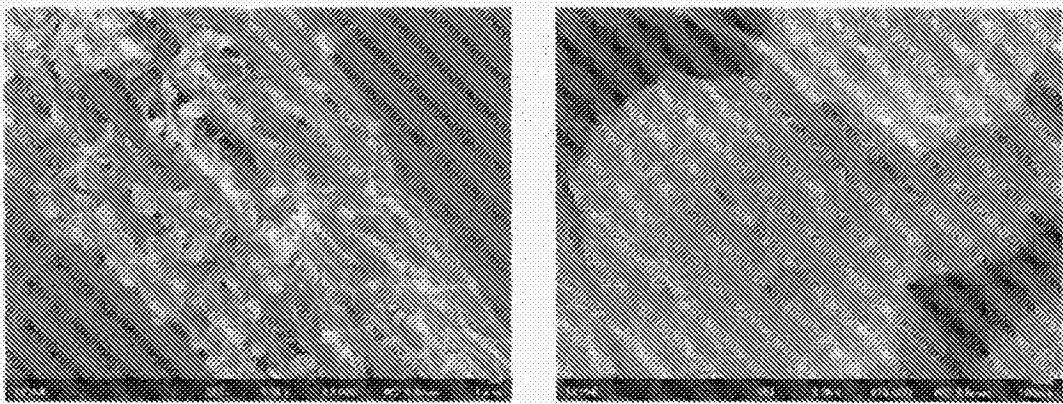


图5

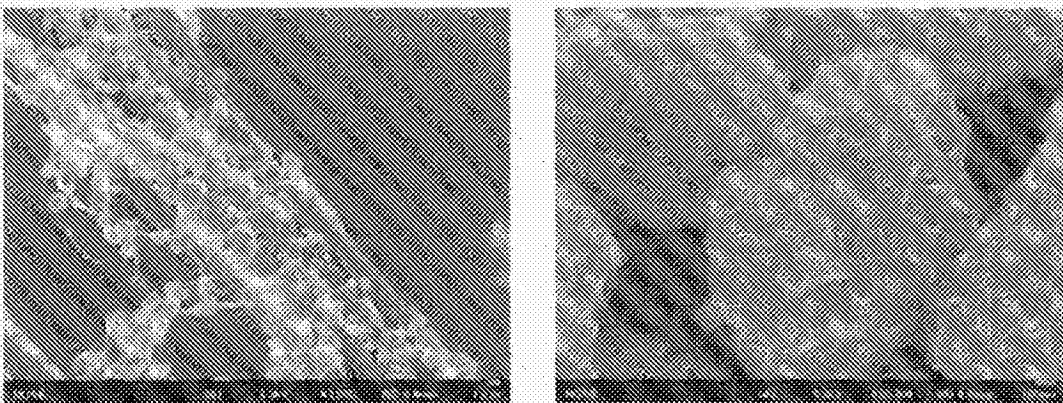


图6

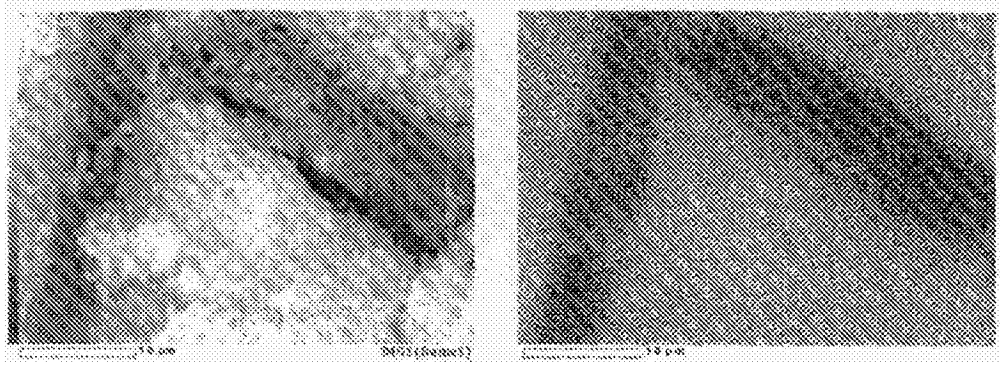


图7

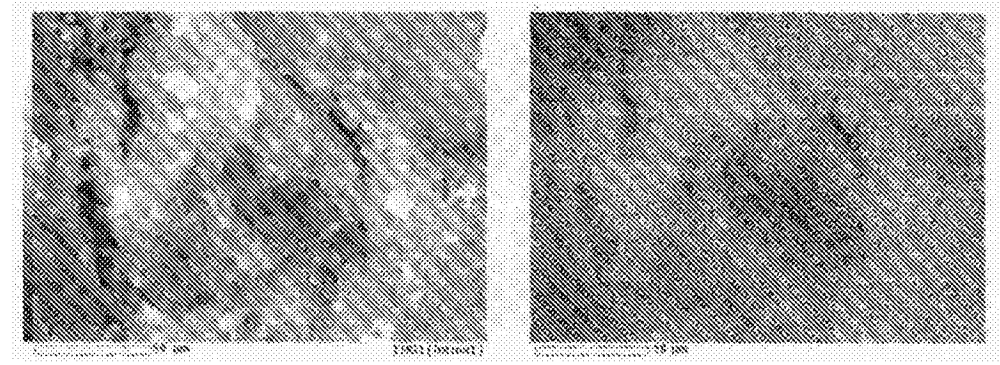


图8

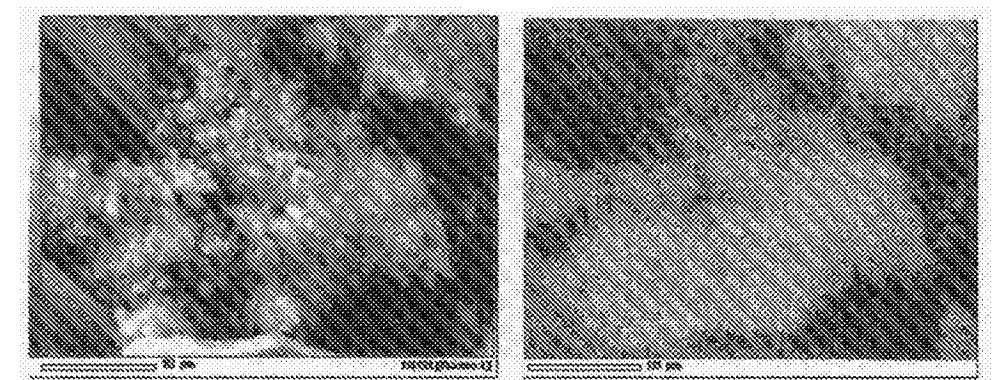


图9

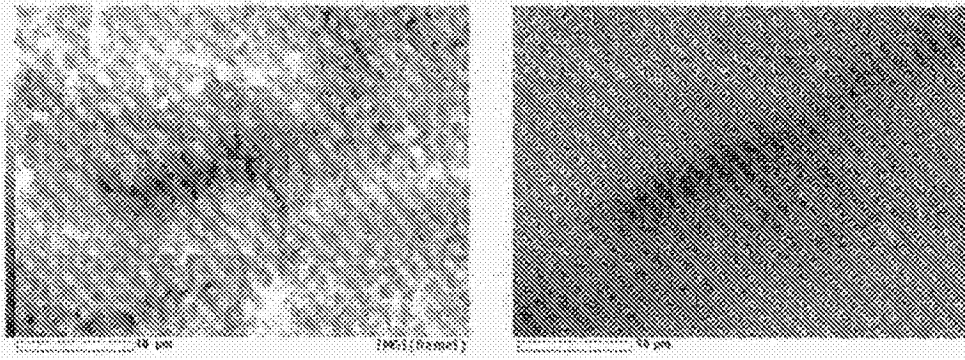


图10

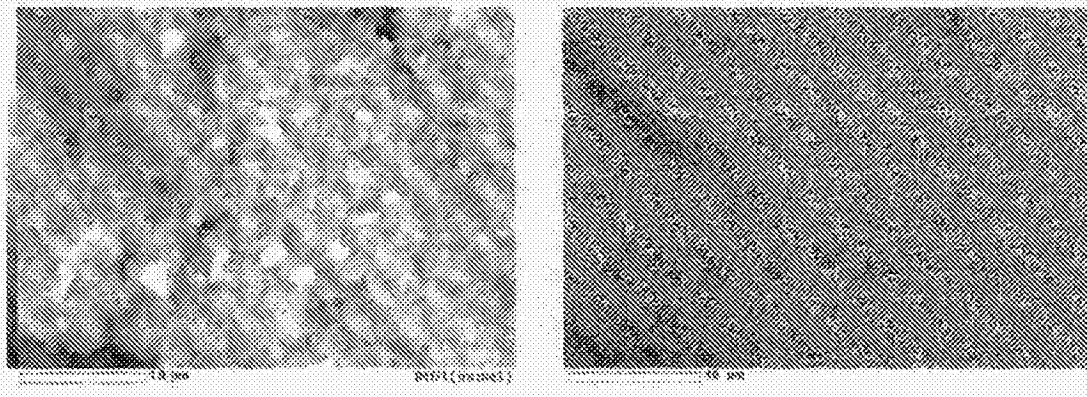


图11

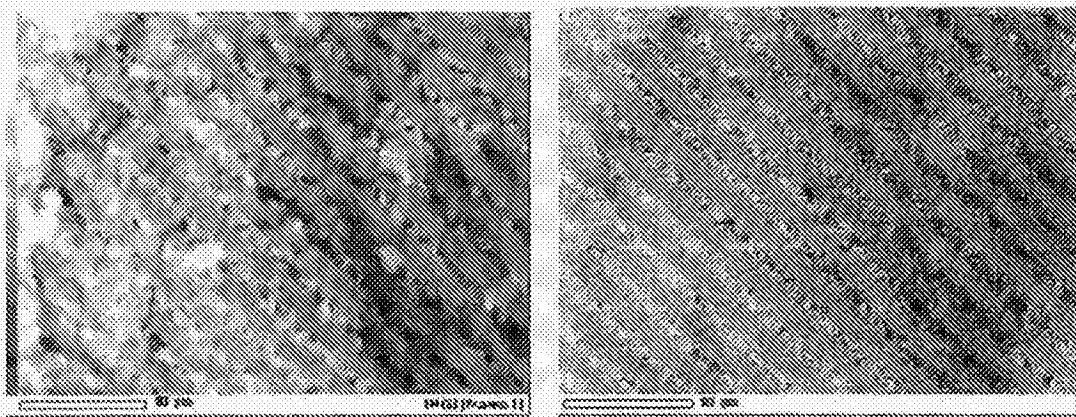


图12