(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3808263号
(P3808263)
(45)発行日　平成18年8月9日(2006.8.9)　(24)登録日　平成18年5月26日(2006.5.26)

(51)Int.Cl.		F I		
C01F 11/18	(2006.01)	C01F 11/18	A	
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12		
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00		
D21C 11/04	(2006.01)	D21C 11/04	C	
D21H 17/67	(2006.01)	D21H 17/67		

請求項の数 1　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2000-8953(P2000-8953)
(22)出願日　平成12年1月18日(2000.1.18)
(65)公開番号　特開2001-199720(P2001-199720A)
(43)公開日　平成13年7月24日(2001.7.24)
審査請求日　平成14年9月30日(2002.9.30)

(73)特許権者　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100071124
弁理士　今井　庄亮
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075236
弁理士　栗田　忠彦
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100077506
弁理士　戸水　辰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭酸カルシウムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
硫酸塩法またはソーダ法によるパルプ製造工程の苛性化工程において製紙用填料として有用なアラゴナイト結晶の炭酸カルシウムを製造する方法であって、生石灰の濃度が1～60重量％になるように、生石灰及び／又は消石灰1 molに対して0.25 mol以下の炭酸イオンを含む、水酸化物イオン濃度で3mol／１以下のアルカリ水溶液を添加し、ここで、前記アルカリ水溶液は、１３．５を越えるｐＨを有しており、攪拌しながら調製させた石灰乳に、緑液を該石灰乳に対して0.002～0.04 g（炭酸ナトリウム）/min/g(生石灰)の添加速度で添加し、反応温度30～105℃にて苛性化反応を行うことによりなる、前記製紙用填料として有用なアラゴナイト結晶の炭酸カルシウムの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は硫酸塩法またはソーダ法によるパルプ製造工程の苛性化工程において製紙用填料及び、製紙用塗工顔料として有用な性能を与えるアラゴナイト結晶の炭酸カルシウムの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは生石灰又は/及び消石灰を攪拌する時に使用する液にアルカリ水溶液を用いることにより製紙用填料として有用な性能を与えるアラゴナイト結晶の炭酸カルシウムの製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】

印刷あるいは筆記用に使用される紙には、通常、白色度、不透明度、平滑性、筆記性、手触り、印刷適性等の改良を目的として填料が内添される。この抄紙方法として、填料にタルク、クレー、酸化チタン等を使用し、pH4.5付近で紙を抄く、いわゆる酸性抄紙と、pH7.0～8.5の中性～弱アルカリ性域で紙を抄く、いわゆる中性抄紙がある。中性抄紙では、輸入品で高価なタルク、クレーに変わって、国産の炭酸カルシウムを填料として使用することが可能となる。近年、紙の保存性等の問題から中性抄紙によって得られる中性紙が着目されるようになり、またこのほかにも紙質、コスト、環境対策等の面でもメリットが多いことから、中性抄紙への移行が進んできており、今後ともその普及が拡大する情勢にある。

【０００３】

また、最近の紙の需要面からみると、商業印刷では、チラシ、カタログ、パンフレット、ダイレクトメール等の分野、また、出版印刷では、情報化社会の進展と共にコンピュータ、マルチメディア、ファミコン関連書籍、雑誌やコミック紙の分野の伸びが大きいのが特徴であり、このことから、紙ユーザーのコストダウン思考は一層強まってきており、使用する紙についてもより低グレード化、軽量化が求められている。

【０００４】

上述のように安価で軽量な中性紙への要求が高まってくるなかで、填料としての炭酸カルシウムの位置づけは非常に重要である。この中性抄紙で填料として用いられる炭酸カルシウムには、天然石灰石を乾式あるいは湿式で機械粉砕して得られる重質炭酸カルシウムと、化学的方法によって得られる沈降性炭酸カルシウム（合成炭酸カルシウム）がある。

【０００５】

ところが、天然石灰石をボールミル等の粉砕機を使用して得られた重質炭酸カルシウムは、内添填料として使用した場合、抄紙の際に激しくプラスチックワイヤを摩耗させてしまう。さらに、この填料を使用して、通常の上質紙、塗工紙を抄造した場合、嵩、不透明度、平滑性、筆記性、手触り、印刷適性等において不十分である。

【０００６】

最近のように軽量化が進んでくると、さらに上記問題は深刻化してくる。これまで、軽量印刷用紙の不透明度を向上させる通常の手段としては、比表面積の大きな填料(例えば、微粉砕シリカ、ホワイトカーボン等)や、屈折率の高い填料(例えば、二酸化チタン)が使用されていた。しかし、これらの填料の使用により、不透明度は向上するが、嵩高にする(低密度化する)ことはできないため、こしが出なかった。この嵩を高くする手段の一つとして、使用するパルプの濾水度を高くすることがあげられるが、この場合は、嵩高で低密度にはなるものの、同時に紙層構造がポーラスになり、透気度、平滑度が低下してしまう。このポーラスで透気度の低い原紙に、顔料塗工液を塗工すると、塗工液が原紙中に染み込み過ぎるため、原紙被覆性が低下し、乾燥後の表面平滑性、白紙光沢度が低下し、光沢ムラが多く面状に劣り、各種印刷適性が低下するという問題が生じる。

【０００７】

これらの問題点を改善するために使用されてきたのが、沈降性炭酸カルシウムである。この製造方法としては、(1)石灰石の焼成装置その他から得られる炭酸ガスと石灰乳との反応による炭酸ガス法、(2)炭酸ナトリウムと塩化カルシウムとの反応による塩化カルシウムソーダ法、(3)炭酸ナトリウムと石灰乳との反応による石灰ソーダ法の反応等が知られている。これらの方法のうち、(2)、(3)においては、いずれも副産物であることと、その主産物を得る新たな方法への転換のために、生産も中止されている。さらに得られる炭酸カルシウムの紙への適用性についての検討もあまりなされていない。一方(1)は、様々な形状のものを製造する方法等についても広く研究されており、製紙工場のオンサイトにて実際に製造される例もいくつか見られる。特に針状、柱状、イガグリ状の形状を示す炭酸カルシウムであるアラゴナイト結晶は紙に使用した場合に高不透明性、嵩高を大きく改善することが知られている。

【０００８】

しかしながら、この方法は、炭酸カルシウムが唯一の産物であることから、非常に製造コ

ストが高く、ユーザーの要望する低コスト化にはそぐわず、安価な紙には使用できないか、あるいはその使用量も大きく制限される。

【０００９】

そこで考えられるのが、クラフトパルプ製造工程の蒸解薬品の回収・再生を行う苛性化工程で副生する炭酸カルシウムを製紙用原料として使用する方法である。

【００１０】

硫酸塩法又はソーダ法によるパルプ製造工程においては、木材中の繊維素を単離するために水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとを混合した薬液を用いて高温、高圧下で蒸解する。そして繊維素は固相として分離精製されてパルプとなり、薬液及び木材からの繊維素以外の溶出成分はパルプ廃液（黒液）として回収され濃縮燃焼される。その際、木材からの溶出成分は熱源として回収され、薬液中の無機物は炭酸ナトリウム及び硫化ナトリウムを主成分として回収され、水又は弱液と呼ばれる下記に示す反応により形成された炭酸カルシウムスラッジを洗浄した際に発生する白液成分が一部溶解した希薄な薬液によって溶解されて緑液となる。

【００１１】

この緑液に生石灰を混合し、［１］、［２］式で示す反応により

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ ［１］

$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$ ［２］

生成した炭酸カルシウムを使用するものである。この炭酸カルシウムは、主産物である白液を製造する際の副産物であるため、非常に低コストで製造できること、またこのほかに、従来閉鎖系である苛性化工程のカルシウム（炭酸カルシウム、生石灰、消石灰）循環サイクルから、系外に炭酸カルシウムを抜き取ることで、系内の清浄化及び循環石灰の高純度化ができることから、上記［１］、［２］の反応性向上や白液の清澄性の向上、さらには廃棄物の低減が期待できる。

【００１２】

しかし、従来の工程における反応で得られる炭酸カルシウムは形状コントロールが難しいため、サイコロ状や六角面体などの種々雑多な形状を有したカルサイト結晶であり、粒子径も大きく、何れも不定形あるいは塊状で、従来の重質炭酸カルシウムに近いものであるため、この填料を使用して通常の上質紙、塗工紙を製造した場合、嵩、白色度、不透明度、平滑性、筆記性、手触り、印刷性等においては不十分であった。また、近年、抄紙機が大型化し、抄紙速度もより高速化する中にあって、プラスチックワイヤーの摩耗性にも大きな問題を抱えていた。

【００１３】

このように抄紙時には、プラスチックワイヤー摩耗性が良好であり、またこれを用いた場合には、印刷品質を維持しながら、より使用量を低減し軽量化を図ることや、あるいは同じ使用量でもより嵩高で、不透明性が高く、こしのある、上質紙や塗工紙を得ることができる填料あるいは顔料となる炭酸カルシウム、特にアラゴナイト結晶を効率よくしかも安価に製造するのは困難であった。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような状況に鑑み、抄紙時には、ワイヤー摩耗性に優れ、またこれを紙の製造に用いた場合には、こしが強く、不透明度が高く、印刷品質等の優れた上質紙や塗工紙を提供するために、苛性化工程を利用して、安価な炭酸カルシウム、特にアラゴナイト結晶を得ることを本発明の課題とした。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、硫酸塩法又はソーダ法によるパルプ製造工程の苛性化工程を利用して、特定量以下の炭酸カルシウムを含有する生石灰とpH 5.5～13.5の液を消和反応させることによって得られる石灰乳に、硫酸塩法又はソーダ法によるパルプ製造工程の苛性化工程から出る緑液を連続的に添加し、その添加速度及び反応温度を制御することによって解決でき

ることを見出し、特許を開示している（特開平10－226974号公報）。しかしこの方法は生石灰の消和に弱液を用いる時、pH13.5以上の液を用いると塊状のカルサイト結晶になってしまう。また、石灰乳濃度が低い条件ではアラゴナイト結晶を得るのが困難であり、また石灰乳濃度が規定範囲内の低い場合でも形状をきれいに保持するためには添加時間を長くする必要があった。

【００１６】

そこで、本発明者らは、さらに鋭意研究を重ねた結果、硫酸塩法又はソーダ法によるパルプ製造工程の苛性化工程を利用して、生石灰の濃度が1～60重量％になるように、生石灰及び／又は消石灰1 molに対して0.25 mol以下、好ましくは、0.1mol以下の炭酸イオンを含む、水酸化物イオン濃度で3mol／ｌ以下のアルカリ水溶液を添加し、攪拌させ石灰乳を調製した後、緑液を連続的に添加し、その添加速度及び反応温度を制御することによってアラゴナイト結晶が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。ここで、炭酸イオンを含むアルカリ水溶液のｐＨは、１３．５を越えるものが好ましい。上記のアルカリ水溶液では、炭酸イオンの濃度の下限が規定されていない。これは、アルカリ水溶液及び水共に空気中の炭酸ガスの溶解によって、数値が変動するためコントロールが不可能だからである。本発明の方法により、高アラゴナイト結晶含有でかつ形状コントロールした炭酸カルシウムの製造が可能となり、粒子の短径が0.1～1.5μｍで、長径が0.3～15μｍの、針状、柱状、イガグリ状の炭酸カルシウムが調製されることが分かった。これらは製紙用填料として、白色度、ワイヤ摩耗性、嵩、不透明度に優れている。しかもこれらは従来の石灰乳と炭酸ガスとの反応による方法で得られる炭酸カルシウムに比べて大幅に低コストで製造することができる。さらに、付随効果として、炭酸カルシウムを工程から抜き取ることで、キルン操業の低減、あるいは、苛性化軽カルの使用量によってはキルン停止も可能となり、苛性化工程全体でのコストダウンとなる。

【００１７】

【発明の実施の形態】

本発明の石灰乳の調製において使用する生石灰は、炭酸カルシウムを主成分とする石灰石、及び硫酸塩法またはソーダ法によるパルプ製造の苛性化工程において炭酸ナトリウムを水酸化ナトリウムに転化する際に生成する炭酸カルシウムを焼成したものであればよい。なお、その際の焼成装置に関しては、ベッケンバッハ炉、メルツ炉、ロータリーキルン、国井式炉、KHD（カーハーディー）炉、コマ式炉、カルマチック炉、流動焼成炉、混合焼き立炉等、炭酸カルシウムを生石灰（酸化カルシウム）に転化する装置であれば特に制限されない。

【００１８】

得られる炭酸カルシウム中の不純物の含量については、特に着色成分（Fe、Mn等）が問題となるが、製品となる紙の用途にあわせて、着色成分含量の少ない原料石灰石から得られる生石灰を適宜選択するか、あるいは苛性化工程においてロータリーキルンや流動焼成炉等での再焼成生石灰の場合には、系外に抜き取られる炭酸カルシウムと系内を再循環する炭酸カルシウムの比率等によって着色成分含量等変化するので、状況にあわせて、苛性化工程のカルシウム循環サイクルに補給する着色成分含量の少ない原料石灰石あるいはこれを焼成した生石灰の量を調整して得られるものを使用すればよい。

【００１９】

また石灰乳の調製において使用する消石灰は前記生石灰を湿式及び乾式で消和されたものでよいが、乾式で消和された消石灰の方が生成する炭酸カルシウムの形状にとってはより好ましい。

【００２０】

石灰乳の調製において添加する液としては生石灰及び／又は消石灰1 molに対して0.25 mol以下、好ましくは、0.1mol以下の炭酸イオンを含むアルカリ水溶液を利用する。ここで用いる炭酸イオンを含むアルカリ水溶液は水酸化物イオン濃度で3mol／ｌを超えるとコストがかさみ、クラフトパルプ化において生成する白液ではＮａとＳとのバランスを崩すため実用的ではない。また、苛性化反応自体も進行しにくい。このアルカリ水溶液はどのよ

うなアルカリでも可能であるが、苛性化工程を考慮するとアルカリ水溶液は苛性化工程で生成する白液を水で希釈して用いるか、あるいは緑液や白液中の沈殿物（ドレッグス、炭酸カルシウムスラッジ）を洗浄した上澄液である弱液を利用するのが適当である。さらに高品質のアラゴナイト結晶の炭酸カルシウムを得ようとするならば炭酸イオンを含まない水酸化ナトリウム等の水溶液を用いた方がより好ましい。しかし、この時に白液・弱液を使用する場合、生石灰1 molに対して炭酸イオンが0.25 molより多くなると生成する炭酸カルシウムは紡錘状もしくは塊状のカルサイト結晶になる。

【００２１】

石灰乳の調製時の石灰濃度は生石灰換算で1～60重量％の条件で行う必要がある。ここで石灰濃度が60重量％を超えると石灰乳粘度が高すぎて現実的に攪拌が困難となり、一方、石灰濃度が1重量％未満では生産性が悪く、実用的ではない。

【００２２】

生石灰の消和および消石灰の溶解での混合には、一般的な攪拌羽根式、ポンプ式、押し出し機類、捏和機類、混練機類の中から、混合時の液あるいはスラリーの粘度にあわせて適宜選定して使用すれば良い（昭和63年3月18日丸善株式会社発行、化学工学便覧参照）。

【００２３】

本発明の苛性化反応における緑液は、一般的な硫酸塩法又はソーダ法の苛性化工程から発生した緑液を用いることができる。さらに高品質な炭酸カルシウムを得ようとするならば緑液を冷却もしくは加熱濃縮によって結晶化させた炭酸ナトリウムをそのままか水または弱液で希釈した後の溶液を利用するのが好ましい。炭酸ナトリウム固体を用いる場合、適宜添加すれば良いが、炭酸ナトリウム水溶液を用いる場合はNa_2CO_3濃度が20～230g/L(Na_2O換算、以下同じ)、好ましくはNa_2CO_3濃度が60～180g/L、より好ましくは80～120g/Lで行う必要がある。Na_2CO_3濃度が20g/Lより低い場合では、最終白液の濃度が下がり蒸解に使用する際に、濃度調節を行う必要が出てくる。一方、230 g/Lの濃度の溶液は飽和濃度に近いため、これ以上の高濃度の溶液はつくることはできない。

【００２４】

前記石灰乳と緑液の混合方法は、石灰乳の濃度が炭酸ナトリウムの添加速度を生石灰に対して0.002～0.12 g/min/g、好ましくは0.002～0.04 g/min/gで行う必要がある。この時、炭酸ナトリウムの添加速度が0.002 g/min/g以下の場合、生産性が悪く実用的ではない。また0.12 g/min/gより高い場合、塊状のカルサイト結晶となりワイヤー摩耗性が悪化する。

【００２５】

苛性化反応温度については、反応温度が30～105℃、好ましくは40～90℃で行う必要がある。105℃より高くする場合には、大気圧下での沸騰点を超えるため、加圧型の苛性化装置等を必要とするため不経済である。一方、30℃より低い場合には、アラゴナイト結晶ができにくいことと緑液が80℃程度の温度であるため冷却のための装置およびそれに伴う経費がかさみ不経済である。

【００２６】

苛性化反応時の攪拌には、一般的な攪拌羽根式、ポンプ式、押し出し機類、捏和機類、混練機類の中から、生石灰の消和および消石灰の溶解により調製された石灰乳と炭酸ナトリウム溶液が均一に混合できるものを適宜選定して使用すれば良い（昭和63年3月18日丸善株式会社発行、化学工学便覧参照）。

【００２７】

以上のような条件下において、粒子の短径が0.1～1.5μｍで、長径が0.3～15μｍの針状、柱状、イガグリ状の炭酸カルシウムが調整可能となる。

【００２８】

本発明によって得られるアラゴナイト結晶の炭酸カルシウムは、従来苛性化工程で得られた炭酸カルシウムに比べて、ワイヤ摩耗性に優れ、これを内添することで上質紙、塗工紙のこしが強く、白色度、不透明度、平滑性、筆記性、手触り、印刷適性等に優れた特徴を与える。このことは、新聞用紙、中質紙、印刷用紙、書籍用紙、証券用紙、辞典用紙、両

更クラフト紙、晒クラフト紙、薄葉紙、ライスペーパー、インディアンペーパー、板紙、ノーカーボンペーパー、アート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、壁紙、感熱紙等に使用すれば、こしが強く、白色度、不透明度、平滑性、筆記性、手触り、印刷適性等に優れた特徴を与えることが容易に類推される。さらに各種顔料に用いることで、光沢、平滑性、印刷適正等に優れた特徴を与える。また、製紙用のほか、ゴム、プラスチック、ペイント、シーリング剤、粘着剤、肥料等にも使用可能である。

【００２９】

【作用】

本発明のメカニズムについては充分に解明されていないが、アルカリ存在下での生石灰・消石灰と炭酸ナトリウムの反応ではアラゴナイト結晶が多く析出しやすい環境にあるものと思われる。しかし、この時に過剰の炭酸イオンが溶液内に存在するとカルサイト結晶が生成しやすい。従って石灰乳の調製の際に炭酸ナトリウムが多い場合や緑液の添加速度を高める場合、アラゴナイト結晶の比率が低下する傾向にある。

【００３０】

一方でこの炭酸カルシウムの特徴は、一つには高速抄紙時のプラスチックワイヤ摩耗性改善効果があり、二つには抄き込むことによって嵩、不透明度、白色度、こしの改善効果がある。三つには粉砕して顔料として使用することにより印刷後光沢、表面強度の向上効果があることである。一つ目の理由としては、一次粒子が針状であるため、アスペクト比が大きく、シャープエッジが少ないためワイヤと接触する際の摩擦抵抗が低いために摩耗性改善に有利となる。二つ目の理由は、紙の表・断面の電子顕微鏡観察から、針状炭酸カルシウムが、パルプ繊維間をあたかも微細繊維のように埋めており、さらに剛直であるため微細な空隙を多く形成し、良好な嵩、不透明度、白色度を発現させる。三つ目の理由は、粉砕前は、粒子形が0.3～15μｍの針状、柱状、イガグリ状であるため低光沢で、インキの吸収性が改善される。また、粉砕後は比較的均一な粒子径となるため、印刷光沢等の印刷適性が改善されるものと考えられる。

【００３１】

【実施例】

以下に本発明を実施例および比較例をあげてより詳細に説明するが、当然ながら、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

［試験法］

▲１▼アルカリの測定：TAPPI624hm－85、 TAPPI625hm－85、あるいはこれに準じて測定した。

▲２▼軽カル平均粒子径：生成物を水洗濾過し、水で希釈後、レーザー回折式粒度分布計(シーラス社製モデル715)で平均粒子径を測定した。

▲３▼形態観察：生成物を水洗濾過し、乾燥後走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-5300)で形態を観察した。ここでの観察をもとに３０個の粒子について短径、長径を測定した。

▲４▼結晶構造：Rigaku製　X線回折RAD-2Cにより測定した。

▲５▼ワイヤ摩耗率測定：以下に示す条件で測定を行った。

装置：日本フィルコン式ワイヤ摩耗試験機

測定条件：スラリー濃度　0.5%、流量　0.65L/分、ロール材質セラミック、ロール径　60φ、ロール回転数　1500rpm、接触角　111度、分銅　1.25kg、ワイヤ種類　COS60、ワイヤ寸法　40×140mm、試験時間　90分、

【００３２】

【式１】

$$\text{摩耗率（％）} = \frac{[\text{試験前ワイヤー重量(g)} - \text{試験後ワイヤー重量(g)}]}{\text{試験前ワイヤー重量(g)}} \times 100$$

【００３３】
［実施例１］
適当な容量の４ツ口フラスコ容器(以下の実施例・比較例についても同じ容器使用)に、消石灰と白液を水で7倍に希釈した液($NaOH:Na_2CO_3:Na_2S=0.17:0.04:0.06$ mol/l）を用い、生石灰濃度として10重量％になる割合で混合して石灰乳をつくり、緑液（$Na_2CO_3:Na_2S=1.6:0.5$ mol/l ;組成は以下同じ）を用いて、炭酸ナトリウム分の添加速度0.04 g（炭酸ナトリウム）/min/g(生石灰)、温度50℃、攪拌速度400rpm（KYOEI POWER STIRRER TYPE PS-2N使用、以下の実施例・比較例について同じ攪拌機使用）の条件で苛性化反応を行わせた。生成物は平均粒子径5.6μｍ、その構成一次粒子は平均長径2.1μｍ、平均短径0.3μｍであるアラゴナイト結晶のイガグリ状炭酸カルシウムが認められた。ワイヤ摩耗率は0.2％であった。実験条件および結果を表１に示す。
［実施例２］
石灰乳の調製に白液を水で2倍に希釈した液（$NaOH:Na_2CO_3:Na_2S=0.60:0.14:0.21$ mol/L）を用い、生石灰濃度として40重量％になる割合で石灰乳をつくり、緑液を用いて、炭酸ナトリウム分の添加速度0.005 g/min/g、温度90℃の条件で苛性化反応を行わせた以外は実施例１と同様に行った。生成物は、平均粒子径7.0μｍ、その構成一次粒子は平均長径6.5μｍ、平均短径0.6μｍのアラゴナイト結晶の柱状炭酸カルシウムであることが認められた。ワイヤ摩耗率は0.1%であった。実験条件および結果を表１に示す。
［比較例１］
石灰乳の調製に0.8mol/l-Na_2CO_3を含む１mol/l-NaOHの水溶液を用いた以外は、実施例１と同様に行った。この時の反応生成物は、平均粒子径が3.6μｍであり、構成一次粒子は平均長径2.8μｍ、平均短径0.5μｍの紡錘状の炭酸カルシウムであることが認められた。そのワイヤ摩耗率は0.3%であった。実験条件および結果を表１に示す。
［比較例２］
炭酸ナトリウム分の添加速度を2 g/min/gとした以外は実施例2と同様に行った。この時の反応生成物は、平均粒子径が5.6μｍであり、その構成一次粒子は不定形の炭酸カルシウムであることが認められた。そのワイヤ摩耗率は1.0%であった。実験条件および結果を表１に示す。
【００３５】
【表１】

表1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
石灰乳濃度(%)	10	40	10	10
消和・分散溶媒組成				
NaOH(mol/L)	0.17	0.60	1.00	0.17
Na_2CO_3(mol/L)	0.04	0.14	0.80	0.04
Na_2S(mol/L)	0.06	0.21	0.00	0.06
炭酸ナトリウム源	緑液	緑液	緑液	緑液
炭酸ナトリウム分の添加速度 (g as Na_2CO_3/min/g as CaO)	0.04	0.005	0.002	2
温度(℃)	50	90	50	50
粒子形状	イガグリ状	柱状	紡錘状	塊状
平均粒子径(μm)	5.6	7.0	3.6	5.6
長径(μm)	2.1	6.5	2.8	-
短径(μm)	0.3	0.6	0.5	-
ワイヤー摩耗率(%)	0.2	0.1	0.3	1.0
結晶構造	アラゴナイト	アラゴナイト	カルサイト	カルサイト

【００３６】

【発明の効果】

実施例１～2に示す如く、本発明による炭酸カルシウムはアラゴナイト結晶の針状、柱状、イガグリ状炭酸カルシウムであった。また、プラスチックワイヤ摩耗性も優れていた。さらに、本法は従来の苛性化工程を利用してこれらの炭酸カルシウムを製造ことができるため、製造コストが非常に低減できた。また、本発明では、緑液の添加時間を短くすることができ、石灰乳濃度が低い場合においても、アラゴナイトが製造でき、製造した炭酸カルシウム中、アラゴナイトの含有率を高めることができる。さらに、石灰乳の調製の際に希釈した白液を使用すると、特開平１０－２２６９７４号公報の方法に比べ石灰乳の調製時に使用する水量が少なくて済み、結果として苛性化工程後の白液のアルカリ濃度低下を抑制できる。

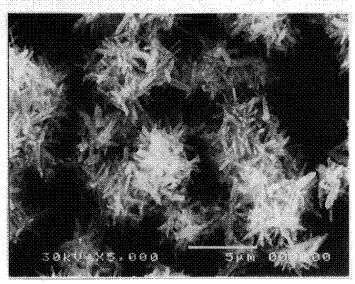
【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例１で得られたイガグリ状炭酸カルシウムの結晶粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

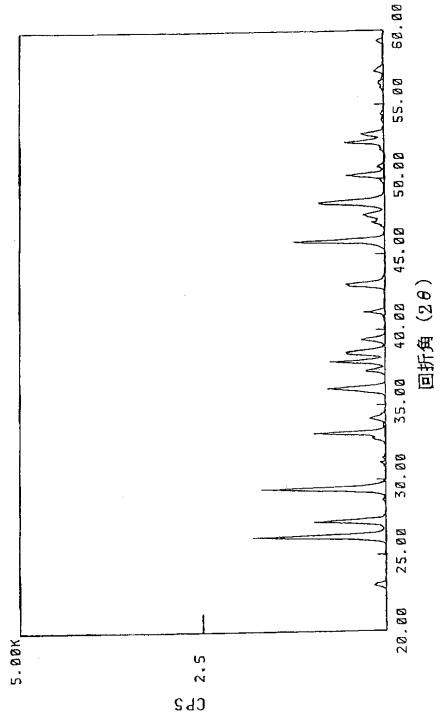
【図２】　実施例１で得られた生成物についてのＸ線回折の結果を示す図である。

【図３】　実施例２で得られた柱状炭酸カルシウムの結晶粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。
【図４】　比較例3で得られた不定形炭酸カルシウムの結晶粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。
【図５】　比較例3で得られた生成物についてのＸ線回折の結果を示す図である。

【図１】



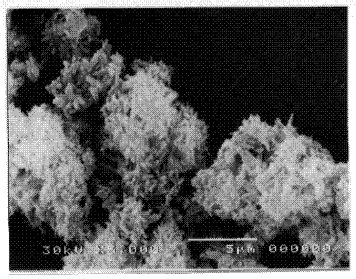
【図２】



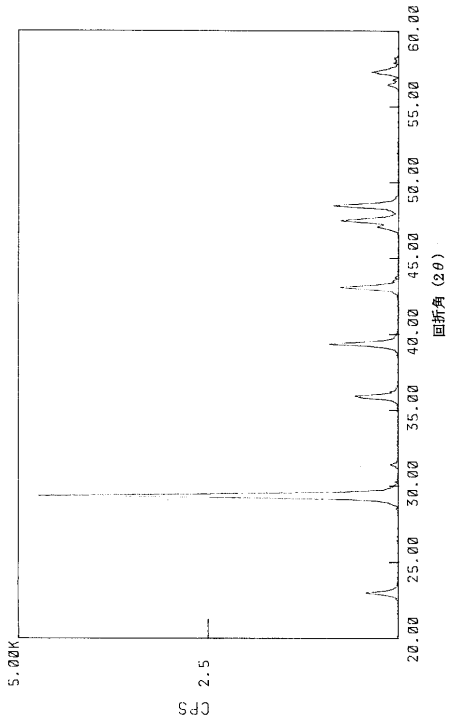
【図３】



【図４】



【図５】


60.00
55.00
50.00
45.00
40.00
35.00
30.00
25.00
20.00
回折角 (2θ)
5.00K
2.5
CPS

フロントページの続き

(72)発明者　金野　晴男
山口県岩国市飯田町２丁目８番１号　日本製紙株式会社　岩国技術研究所内
(72)発明者　南里　泰徳
山口県岩国市飯田町２丁目８番１号　日本製紙株式会社　岩国技術研究所内

審査官　横山　敏志

(56)参考文献　特開平１０－２２６９７４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０３６９２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５６５１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２３２９１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２１７２９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２４１１０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８９９９０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２２６５１７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２９２２８３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01F11/18
C09D7/12
C09D201/00
D21C11/04
D21H17/67
D21H19/38
WPI