



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 36 637 T2** 2008.04.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 064 225 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 36 637.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI99/00033**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 900 892.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/036361**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.01.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **25.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C01F 11/18** (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

980107 19.01.1998 FI

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:

FP-Pigments Oy, Espoo, FI

(72) Erfinder:

VIRTANEN, Pentti, FIN-37800 Toijala, FI

(74) Vertreter:

PRÜFER & PARTNER GbR, 81479 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND MODIFIZIERUNG VON SYNTHETISCHEM CALCIUM CARBONAT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 zum Herstellen von synthetisch hergestellten Pigmentteilchen, die insbesondere Calciumcarbonat enthalten, wobei im Zusammenhang mit dem Bilden der besagten Teilchen Fremdstoffe zu den Teilchen hinzugegeben werden, um ihre Eigenschaften zu modifizieren.

[0002] Gemäß einem Verfahren der vorliegenden Art wird ein Calciumoxid enthaltendes Ausgangsmaterial mit Carbonationen und anderen modifizierenden Chemikalien in Gegenwart von Wasser umgesetzt. Alternativ werden die anderen modifizierenden Chemikalien unter dem Rest des Materials unreaktiert gelassen. Das Ausgangsmaterial kann auch trockenes gelöschtes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umfassen, entweder zusammen mit ungelöschtem Kalk oder damit vermischt.

[0003] Die Verwendung von Calciumcarbonat, insbesondere präzipitiertem Calciumcarbonat, verbreitet sich zunehmend in vielen Industriezweigen, wie etwa der Papier-, der Plastik- und der pharmazeutischen Industrie. Ziel ist es, präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC) zu einem fein verteilten, reinen Pigment zu formulieren, dessen optische Eigenschaften, z.B. die Helligkeit, für viele Anwendungen wichtige Eigenschaften sind. Synthetisches Calciumcarbonat (SCC) ist ein allgemeiner Ausdruck, der auch andere Herstellungsverfahren als die herkömmliche Präzipitation in flüssiger Phase abdeckt.

[0004] Es gibt mehrere bekannte Verfahren zum Herstellen von PCC. In unserer früheren FI-Patentanmeldung Nr. 950411 wird erwähnt, daß sehr fein verteiltes PCC-Pigment hergestellt werden kann durch Verwenden von fein verteiltem gelöschtem Kalk als einem Ausgangsmaterial und durch Wachsenlassen der Kristalle im wesentlichen ohne Vermischen, und durch Unterbrechen der Reaktion durch heftige Agitation, nachdem eine spezielle Teilchengröße erreicht worden ist.

[0005] In der FI-Patentanmeldung Nr. 964132 wurde dieses Verfahren weiterentwickelt, indem für eine Beobachtung der Viskosität der Nukleationsmasse gesorgt wurde, um den richtigen Zeitpunkt zum Unterbrechen des Wachstums der Teilchen herauszufinden.

[0006] Die FI-Patentanmeldung Nr. 971161 offenbart die Carbonierung von Calciumhydroxid mit Kohlendioxid in einer Mischvorrichtung mit einer hohen Energiedichte, wobei die Energieintensität größer ist als 1.000 kW/m^3 im Freiraum der Mischzone der Vorrichtung.

[0007] Die Präzipitation von Calciumcarbonat auf

der Oberfläche von Fremdteilchen wird beschrieben z.B. in den veröffentlichten EP-Anmeldungen Nr. 0 375 683 und 0 604 095.

[0008] Die WO97/25138 offenbart ein CaCO_3 -Sorbens, das auf starke SO_2 -Entfernung ausgerichtet ist. Das Sorbens wird hergestellt durch eine Naßpräzipitationstechnik in einem Bläschen-Aufschlammungs-Säulenreaktorsystem, indem Calciumhydroxid-Pulver mit CO_2 -Gas in wäßriger Lösung in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels umgesetzt wird. Die WO92/06038 bezieht sich auf einen anderen Naßpräzipitationsprozeß zur Herstellung von Calciumcarbonat, bei dem eine Suspension von gelöschtem Branntkalk durch ein Sieb gelassen wird und in einen feindispersierten Zustand überführt wird, bevor unter Verwendung von Kohlendioxid carboniert wird. Das Calciumcarbonat wird dann vom wäßrigen Medium, in dem es suspensiert ist, abgetrennt.

[0009] Durch die oben erwähnten Verfahren wird ein PCC-Produkt in Form einer Aufschlammung erhalten, das zu filtrieren ist, wenn ein vollständig trockenes Produkt wiedergewonnen werden soll.

[0010] Die vorliegende Erfindung zielt ab auf die Bereitstellung einer technischen Lösung zum direkten Produzieren von PCC in Pulverform ohne Notwendigkeit, zunächst das Produkt von einer Aufschlammung, z.B. durch Filtration, trennen zu müssen. Die Erfindung zielt ebenfalls ab auf eine Bereitstellung eines Verfahrens zum leichten Modifizieren der Eigenschaften des PCC-Produkts in Verbindung mit dem Herstellungsverfahren, indem damit gewünschte Modifikationschemikalien kombiniert werden.

[0011] Wir haben Tests durchgeführt, die auf die Herstellung von Calciumcarbonat abzielen, das so fein verteilt ist wie möglich. Überraschenderweise haben wir im Zusammenhang mit diesen Tests gefunden, daß die Menge an Wasser, die zur Ionenbildung während der Zwischenstufe der Synthese gebraucht wird, im Vergleich zu Erfahrungen und Wissen von früher sehr klein ist. Ohne uns selbst auf irgendeine besondere Theorie beschränken zu wollen, scheint es uns, daß das Phänomen durch die Tatsache erklärt werden kann, daß, selbst wenn eine kleine Menge an Wasser in der Lage ist, nur eine unendlich kleine Menge an zur Bildung der besagten Ionen benötigten löslichen Ionen aufzulösen, die extrem große Massetransferrate des vorliegenden Verfahrens die Wassermenge, die zur normalen Präzipitation benötigt wird, kompensiert.

[0012] Die vorliegende Erfindung beruht auf dem Konzept, daß aufeinander folgende Prozesse, wie das Löschen von Kalk, d.h. Calciumoxid, und die Carbonierung des gelöschten Kalks, in einer Hochenergievorrichtung durchgeführt werden, in der eine

durch die hohe Energieintensität in der Vorrichtung bereitgestellte Turbulenz einen auf lediglich Diffusion in Flüssigkeit und Gas beruhenden, langsamen Prozeß ersetzt. Die Reaktionen des Prozesses werden bei maximalem Trockenstoffgehalt – in Pulverform – durchgeführt, und als ein Ergebnis braucht das Endprodukt nicht konzentriert zu werden z.B. durch Filtern oder durch andere Methoden; vielmehr ist das Endprodukt als solches nützlich, z.B. zur Herstellung einer Aufschlämmung, die als Füllstoff oder Beschichtungsmaterial für Papier verwendet werden kann. Im Allgemeinen kann angemerkt werden, daß es mindestens 20 Volumenteile Gas in der Carbonierungsreaktion für jedes Volumenteil einer Suspension gibt, die durch Wasser und Feststoffe [in erster Linie CaO , Ca(OH)_2 und CaCO_3] gebildet ist. In der Praxis entspricht der Wasserbedarf dann lediglich der Menge, die während der Reaktion verdampft (unter dem Einfluß der exothermen Reaktion und/oder der Prozeßtemperatur), zusammen mit der im Ca-Carbonat-Produkt verbliebenen Menge, das sich als ein Pulver verhält. Wenn die Temperatur des Gases zum Beispiel etwa 100°C beträgt, werden somit nur etwa 0,8 bis 1,2 Gewichtsteile Wasser für jedes Gewichtsteil des Ca-Ausgangsmaterials benötigt. Es bleibt ein Maximum von etwa 40% Wasser im Produkt. Im Verfahren gemäß der Erfindung wird Wasser (Prozeßwasser) als Reaktionswasser und für den Wärmetransfer/das Kühlen genutzt.

[0013] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Calciumcarbonat nicht auf der Oberfläche von Fremdpartikeln in einer kontinuierlichen Phase präzipitiert, wie in den veröffentlichten EP-Patentanmeldungen Nr. 0 375 683 und 0 604 095 offenbart. Noch weisen frühere Veröffentlichungen zur PCC-Herstellung darauf hin, daß eine Carbonierung initiiert werden könnte, bevor das Calciumoxid gelöscht wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung findet die Bildung des Calciumcarbonats direkt aus dem Calciumoxid oder dem Calciumhydroxid statt, ohne Zwischenstufen in Form einer heterogenen Dreiphasensynthese. Im vorliegenden Zusammenhang bedeutet "Dreiphasensynthese", daß während der Bildung des Calciumcarbonats eine feste Phase (Calciumoxid/Calciumhydroxid/Calciumcarbonat), eine flüssige Phase (Wasser und gegebenenfalls modifizierende Mittel, die im Wasser aufgelöst sind) und eine Gasphase (Kohlendioxid) vorliegen. Das Calciumcarbonat wird in der auf der Oberfläche einer festen Phase vorliegenden flüssigen Phase gebildet, und das Calciumcarbonat wird von der festen Phase, die seinen Erzeugungsträger bildet, abgelöst. Das fortgesetzte Wachstum der abgelösten Calciumcarbonatkristalle wird gestoppt, da sie nicht mehr im Kontakt mit dem Substratreaktanten sind. Das Ablösen der Teilchen findet unter dem Einfluß von drei unterschiedlichen Merkmalen statt: dem starken Wachstum der festen Phase während der Reaktion; der starken Temperaturerhöhung, die durch die Erzeugung von Reaktionswär-

me verursacht wird; und ferner der extrem starken Turbulenz in der Vorrichtung.

[0014] Die Hydratation von Calciumoxid und die Carbonierung des hydratisierten Teils werden unmittelbar eins nach dem anderen unter dem Einfluß von wirksamem Vermischen ausgeführt. Dann werden gemäß der vorliegenden Erfindung extrem kleine Teilchen sofort gebildet, die dann unmittelbar zu primären 20nm-Teilchen coaleszieren, welche zum Bilden von starken 50nm-Aggregaten agglomerieren, welche weiter lose sekundäre 100nm-Aggregate erzeugen, was dem Gleichgewicht zwischen den auf die Teilchen einwirkenden Kräfte entspricht.

[0015] Die Kräfte sind z.B. die durch den Wassergehalt hervorgerufene Kapillarkraft, die van-der-Waals-Kraft, die durch die Turbulenz des Mischens verursachten, mechanischen Kräfte und die durch das Z-Potential verursachten, elektrischen Kräfte. Weil der Prozeß selbst zu einem pH im ausgezeichneten Bereich von etwa 11 führt, ist der isoelektrische Punkt des Z-Potentials in der Nähe, und es gibt keinen starken Widerstand gegenüber den van-der-Waals-Kräften. Gemäß unseren Berechnungen und Messungen wird eine 1 bis 5 Moleküle dicke Schicht Wasser auf den Oberflächen der Teilchen gebildet. Alle Ionenreaktionen und nichtionischen Präzipitationen finden über diese Schicht statt.

[0016] Speziell wird die Lösung gemäß der vorliegenden Erfindung absichtlich durch das gekennzeichnet, was im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 festgelegt ist.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt beträchtliche Vorteile zur Verfügung. So liegt die einmalige Durchlaufzeit des Prozesses von Ausgangsmaterialien bis zum Endprodukt in der Größenordnung von nur einigen Sekunden. Die vorliegende Erfindung stellt sich als ein multifunktionelles Verfahren heraus, bei dem Betriebsweisen früherer Lösungen kombiniert sind, um das gewünschte Endprodukt mit extrem kurzer Verweildauer und mit einem geringen Betriebsaufwand zu produzieren. Gleichzeitig ist es möglich geworden, Zwischenlager zu vermeiden, und es wurde ferner gefunden, daß das Mischen unter hoher Intensität am besten arbeitet, wenn der Gehalt an Trockenstoff des behandelten Materials im Vergleich zu Wasser hoch ist.

[0018] Das Verhalten von Wasser im Verfahren war überraschend. Es ist bekannt, daß Wasser in Form von Dampf nicht in der Lage ist, Salze zu solubilisieren, jedoch haben wir gelernt, daß auch Wasser, das über eine große Oberfläche in Form einer 1 bis 5 Moleküle dicken Schicht unter dem Einfluß der Oberflächeneigenschaften (im vorliegenden Fall der SCC) ausgebreitet wird, sich ebenfalls nicht als ein Solvens verhält. Das Phänomen liefert überraschender Weise

eine Option der Beeinflussung der Kristallstruktur auf eine neue Weise. Dies findet statt, wenn eine geeignete Menge an Wasser in die Gasphase durch Verdampfung unter dem Einfluß einer Temperaturerhöhung überführt wurde.

[0019] Die Größe der sich bildenden Teilchen kann gesteuert werden durch Einstellen des pH-Bereichs, z.B. mit NaOH oder H_2SO_4 , und durch Verändern der Intensität des Mischens und/oder durch Einstellen der Anfangsmenge an Wasser. Die Ausgangsmaterialien des Verfahrens gemäß der Erfindung umfaßt Wasser, $CaO/Ca(OH)_2$ und CO_2 . Von diesen Substanzen sind nur Calciumoxid und Calciumhydroxid echte Variablen. Gemäß der Erfindung ist es bevorzugt, das CaO fertig gelöscht zu haben, oder es im Verfahren zu löschen mittels des sogenannten Trockenlöschens unter starker Agitation, so daß die $Ca(OH)_2$ -Struktur porös wird und die Größe der gebildeten Teilchen < 3 Micron und vorzugsweise < 1 Micron ist, wenn die Agitation während des Löschens ausreichend intensiv ist.

[0020] Ein durch die oben definierte, heterogene Dreiphasen-Synthese hergestelltes Teilchen ist opak (d.h. es verleiht Licht keine spezielle Richtung), und seine Morphologie ist ursprünglich Vaterit. Diese Morphologie ist sehr geeignet zum Beschichten von Papier, da eine hohe Opazität erhalten werden kann.

[0021] Das durch die Erfindung hergestellte Calciumcarbonat bietet sich selbst an zum Gebrauch insbesondere, jedoch nicht nur als Beschichtungspigment für Papier und Pappe, sondern auch als Füllstoff für Papier und Pappe. Es kann jedoch auch als ein Füllstoff oder Pigment für Polymere, wie Kunststoffe und Gummis, sowie für Anstriche und ähnliche Dispersionen verwendet werden. Das pulverförmige Produkt kann mit Wasser vermischt werden, um eine Mischung mit einem gewünschten Trockenstoffgehalt von zum Beispiel etwa 60 bis 80% zu bilden.

[0022] Nachfolgend wird die Erfindung näher untersucht mit Hilfe einer detaillierten Beschreibung und unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen.

[0023] [Fig. 1](#) zeigt das Prinzip der Bildung des Produkts, wobei das carbonierte Teilchen Calciumoxid ist;

[0024] [Fig. 2](#) zeigt den Erzeugungsmechanismus des selben Produkts, wobei Calciumhydroxid-Teilchen während der Umsetzung carboniert werden; und

[0025] [Fig. 3](#) zeigt auf schematische Weise die Grundstruktur einer Vorrichtung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0026] Im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfin-

dung wird eine herkömmliche Präzipitation nicht verwendet, sondern das Produkt wird mittels heterogener Phasensynthese gebildet. Der Ausdruck SCC ist auch bezeichnender für dieses Produkt, weil seine Eigenschaften sich wesentlich von denen herkömmlicher PCC-Qualitäten unterscheiden in Bezug auf die Feinstruktur der Grundteilchen, ihrer Morphologie und der sehr engen Größenverteilung der Grundteilchen.

[0027] Modifikation der homogen synthetisierten Teilchen bedeutet, daß ursprünglich im begleitenden Wasser aufgelöstes, lösliches Material sich an das Kristallgitter und/oder die amorphe Matrix des generierten Teilchens anheftet. Das lösliche Material bildet für sich genommen keine getrennte Phase, vielmehr zwingt die verringerte Löslichkeit dieses Materials – verursacht durch eine Verringerung des begleitenden freien Wasser – diese Substanzen dazu, sich zu den erzeugten Teilchen hinüber zu bewegen. Diese Substanzen können in ionisierter Form vorliegen, oder sie können andere Teilchen, welche in zusätzlichem Wasser suspendiert sind, oder Substanzen, welche im besagten Wasser emulgiert sind, oder kolloidale makromolekulare Verbindungen wie Proteine oder Kohlenhydrate umfassen. Diese Ionen sind typischerweise gleichmäßig im Inneren des Trägers und teilweise auf dessen Oberfläche verteilt. Verbindungen der vorliegenden Art sind z.B. Mg-, Zn-, Al-, Mn-, Co- und Cu-Verbindungen in Carbonat-Formen oder andere Verbindungen, die durch deren Kationen und hinzugefügten Anionen gebildet sind.

[0028] Im vorliegenden Kontext bedeutet inhomogene Modifikation, daß Unterphasen wie Sulfat, Silikat (z.B. Wasserglas), Sulfid, Phosphat etc. im Träger gebildet sind. Diese umfassen getrennte Inseln, welche im Prinzip von der kristallinen oder amorphen Calciumcarbonat-Matrix getrennt werden können.

[0029] Zweck und Ziel der homogenen Modifikation ist es, Hindernisse zur Kristallisation der amorphen Form bereit zu stellen oder z.B. das Lumineszenzphänomen davon zu verbessern oder das Bilden der Lichteigenschaft von Calcit zu verstärken. Homogene Modifikation bedeutet, daß die Additive sich im Kristallgitter befinden, oder daß sie als separate Moleküle vorliegen, daß sie aber selbst keine separaten Kristalle oder andere amorphe Regionen bilden.

[0030] Zweck der inhomogenen Modifikation ist es, fremde Materialien zwischen die Kristalle oder die amorphe Matrix zu bringen. Diese fremden Materialien verändern die Lichtbewegung, sie stellen Hindernisse gegenüber einer fortgesetzten Kristallisation auf, oder sie beeinflussen die chemischen Eigenschaften von Calciumcarbonat, z.B. die Löslichkeit oder Oberflächeneigenschaften, was für verstärkte Affinität der SCC-Teilchen gegenüber z.B. Dispersionsmitteln, Rückhaltehilfsmitteln, Gleitmitteln oder

Farbmitteln sorgt und welche verwendet werden können (ohne die Anwendbarkeit des vorliegenden Patents zu begrenzen) zum weiteren Verbessern der Weißheit, wie etwa Stilbenderivat, und um Fluoreszenzeigenschaften zu verbessern, wie Zinksulfid (Cu-aktiviertes), oder das Teilchen teilweise oder vollständig mit Beschichtungen zum Verbessern der Stabilität gegenüber Auflösung zu beschichten, wie etwa Phosphate oder Fluoride, oder die Dispergierfähigkeit zu verbessern und Agglomeration zu verringern, wie etwa Polyacrylate, Polyacrylamide, Stärke und kationisierte Stärke. Einige organometallische Verbindungen bilden Grundverbindungen, die Alkoxyverbindungen, welche in Wasser und Alkohol hydrolysieren, umfassen, und welche für diesen Zweck sehr gut geeignet sind, da sie die Oberfläche eines SCC-Teilchens mit einer vernetzten Beschichtung zurücklassen, die z.B. Titandioxid oder Siliciumdioxid umfaßt. Es gibt viele andere Möglichkeiten, jedoch können diese nicht im Detail im vorliegenden Kontext diskutiert werden. Ziel war es zu zeigen, daß es mit dem vorliegenden Verfahren möglich ist, eine unzählige Menge an zusätzlichen Hinzufügungen oder Beschichtungen auszuführen, die nicht so leicht mit anderen (bekannten) Methoden erhalten werden können.

[0031] Das erhaltene PCC-Produkt liegt in Form eines Pulvers vor. Dadurch ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gemeint, daß es mit einem Blastest geblasen und getrennt werden kann. Das Produkt enthält kein freies Wasser, und sein Gehalt an Trockenstoff ist größer als 60%, vorzugsweise 80 bis 100%.

[0032] Das Verfahren gemäß der Erfindung teilt sich in verschiedene Ausführungsformen ein, die alle die besagte schnelle Durchsatzzeit des Prozesses und den dafür erforderlichen Hochintensitäts-Mischprozeß gemeinsam haben.

[0033] Im allgemeinen werden Branntkalk und Wasser in einem Fluidzustand in einem starken Mischer vermischt. Im Fluid besteht der Hauptteil aus Gas, das Feststoff und Flüssigkeit (Dispersion + Aerosol) enthält. Die Menge an Gasphase im Fluid beträgt mindestens 20 Volumenteile pro Volumenteil der Suspension, und die Menge an Flüssigphase beträgt 1 bis 20 Teile pro Feststoffphase. Der Prozeß des hochintensiven Mischens arbeitet vorzugsweise in einem fluiden Medium, in dem typischerweise, zum Beispiel 1.000 bis 10.000 Volumenteile Gas und Dampf/Nebel und 1 Teil Feststoff und 0,5 bis 2 Teile Wasser – jeweils als Volumen angegeben – vorliegen. Eine Behandlung in einem solchen Fluid erfährt keine Viskositätsschranken oder andere dadurch veranlaßte Phänomene, wie etwa schwierige Materialtransfers in Zwischenphasen. Der Reaktion kann mehr Wasser zugeführt werden, jedoch muß dann große Sorgfalt ausgeübt werden, um eine Verdamp-

fung oder eine entsprechende Entfernung von Wasser sicherzustellen, wenn ein pulverförmiges Produkt erhalten werden soll.

[0034] Das Verfahren gemäß der Erfindung wird über Schritte durchgeführt, die durch die folgenden Umsetzungen/Reaktionen angezeigt sind: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(+\text{H}_2\text{O})$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0035] Die aufgelösten Modifizierungsmittel und Additive, die zusammen mit dem löschenden Wasser des Kalks zugeführt werden, werden in das gebildete Teilchen sowie auf die Oberflächen davon überführt. Der Mechanismus zur Erzeugung von Nanoaggregaten und Agglomeraten wird auch in den beigefügten [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigt.

[0036] Während der Carbonisierung wird somit Calciumoxid ([Fig. 1](#)) einem intensiven Agitationsfeld zusammen mit Wasser und Kohlendioxid unterworfen, wodurch seine Oberflächenschicht zu hydatisieren beginnt und als Folge der Hydratisierung $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhalten wird, welches unmittelbar – gleichzeitig – zu carbonisieren beginnt. Das aus der Umsetzung erhaltene Calciumcarbonat ist von gleichförmiger Qualität. Das heißt, sehr kleine PCC-Teilchen werden bei der Carbonisierung erzeugt oder kaustifizieren entsprechend auf der Oberfläche der Kalkteilchen. Als eine Folge der durch die Mischvorrichtung erzeugten Turbulenz, der Stoßenergie sowie der erzeugten Wärme lösen sich diese Teilchen jedoch von der Oberfläche der Calciumoxid- oder Calciumhydroxid-Teilchen ab. Sie verbleiben nicht unabhängig voneinander im Mischfluid, sondern Primärteilchen verbinden sich rasch zum Bilden großer Teilchenaggregate oder -Cluster von etwa 10 bis 30, typischerweise etwa 15 bis 20 Teilchen. Ihre Größe beträgt etwa 40 bis 100 nm. Die Aggregate liefern Agglomerate, d.h. traubenförmige Bündel, die etwa 500–600 Aggregate enthalten, welche sich miteinander verbinden. Die Größe der Agglomerate beträgt etwa 100 bis 1.000 nm, z.B. etwa 500 nm. Sie sind ziemlich stark und überstehen die Turbulenz des Reaktors. Wenn sie größer sind wachsen losere Agglomerate; die Turbulenz wird verringert. Die Bildung dieser Agglomerate kann durch Einstellen des pH-Werts durchgeführt werden, so daß das Z-Potential der Teilchen so niedrig wie möglich ist.

[0037] Die Ausführungsform von [Fig. 2](#) ist analog zu dem oben beschriebenen. Es umfaßt jedoch den Unterschied, daß das verwendete Ausgangsmaterial Calciumhydroxid ist anstelle von Calciumoxid.

[0038] Die Teilchengrößenverteilung des Produkts gemäß der Erfindung ist ziemlich scharf, was an der präzisen Steuerung der Teilchenbildung liegt. Somit sind in der Praxis 90% oder sogar 95% der Teilchen kleiner als 500 nm.

[0039] Wie oben erwähnt, können die Eigenschaften des hergestellten PCC modifiziert werden, indem dem Prozeß Additive zugeführt werden, welche den erzeugten Teilchen die erwünschten Eigenschaften verleihen, wie etwa Weißheit, Opazität, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, welche die Bildung von triboelektrischen Eigenschaften verbessern, die elektrische Leitfähigkeit erhöhen, die Löslichkeit der Oberfläche der SCC-Teilchen bei sauren Bedingungen verringern, die Adhäsion der Teilchen gegenüber anionischen Phasen oder Oberflächen erhöhen, oder die Tendenz der Teilchen zum Agglomerieren oder Ausflocken verringern. In den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) wird die Modifikationschemikalie durch den Buchstaben M bezeichnet.

[0040] In der Praxis arbeitet die Ausrüstung gemäß der vorliegenden Erfindung so, daß mehrere Hochleistungsmischer/-Schleifmaschinen sich in Reihe befinden, so daß sie eine Kaskade bilden, bei der mindestens in der ersten Stufe zumindest eine teilweise Hydratisierung von Calciumoxid durchgeführt wird und unmittelbar danach oder gleichzeitig das Reagenz, d.h. das die Carbonisierung veranlassende Kohlendioxid, eingeführt wird. Das Calciumoxid kann auch getrennt gelöscht werden, und dieses Merkmal ist keine begrenzende Eigenschaft der vorliegenden Erfindung.

[0041] Der gesamte Prozeß, vom Zuführen des Calciumoxids in die Vorrichtung bis zum Entfernen des fertigen Produkts aus der Vorrichtung, nimmt 5 Sekunden maximal und 0,1 Sekunden minimal, typischerweise 1,5 bis 3 Sekunden in Anspruch.

[0042] Wie oben erwähnt sind die im Verfahren erzeugten Calciumcarbonat-Teilchen nicht kristallin, weil eine normale Kristallisation in einem so kurzen Zeitansatz nicht stattfinden kann. Sie gehören zur Klasse des sogenannten Vaterits, d.h. amorphen Calciumcarbonats. Diese Amorphizität sowie die gleichzeitig auftretende, vollständig runde, sphärische Gestalt sowie die extrem präzise, gleiche Teilchengrößenverteilung bedeutet, daß die Oberflächenenergie von jedem einzelnen Pellet gleich ist. Deshalb sind sie stabil in Bezug auf den Widerstand gegenüber Kristallisation und Auflösung und weiterhin gegenüber einer Kristallisation zu einer neuen Form, die thermodynamisch stabiler ist.

[0043] Das Verfahren kann ferner zum Herstellen strukturierter Pigmente verwendet werden, wobei ein anderes vorgefertigtes Pigment wie Kaolin, Talk, Kreide, PCC oder TiO_2 zusätzlich zu den Ausgangsrohmaterialien CaO und/oder Ca(OH)_2 zugeführt werden. Dann werden mindestens ein Teil der bildenden 20nm-Grundteilchen an die Oberfläche von fertigen Trägerpigmenten angeheftet, und ein anderer Teil bildet selbst Aggregate. Aufgrund von Stoß und Abrieb bilden sich auf den Beschichtungsteilchen tri-

bomechanische und triboelektrische Stellen, an die sich kleine SCC-Teilchen (20 nm) leicht anheften. Dieses strukturierte Pigment zeigt eine ausgezeichnete Opazität, insbesondere wenn der Brechungsindex des beschichteten Trägerteilchens größer ist als derjenige der gebildeten SCC-Teilchen. Sowohl der Unterschied zwischen dem Brechungsindex als auch die Gasgefüllten Zwischenräume zwischen den Teilchen sorgen für ausgezeichnete optische Eigenschaften. Darüber hinaus sind solche Räume ausgezeichnete Kapillaradsorptionspunkte zum Tintendruck, da sie ein seitliches Übertragen von Tinte verhindern. Dies bedeutet ein schnelles "Trocknen" und scharfe Abdrücke.

[0044] Die bevorzugten beschichteten Teilchen sind TiO_2 und Al_2O_3 , wobei Aluminiumoxid so viel günstiger ist, daß es ein ökonomisch besseres Ergebnis liefert. Wenn die Grundteilchen zusätzlich zu CaCO_3 weiter modifiziert sind, z.B. derart, daß sie getrennte Phasen enthalten, so gibt dies im vorliegenden Fall ebenso ein optisch vorteilhafteres Ergebnis.

[0045] Aus der gesamten Materialtechnologie ist es allgemein bekannt, daß amorphe Materialien dazu neigen, im Lauf der Zeit kristalline Phasen zu bilden, da das Energieniveau von Kristallen niedriger ist als für amorphe Massen. Es ist ferner bekannt, daß der in amorphem Stoff vorliegende kristalline Teil die Bewegung von Licht (Dichte, unterschiedlicher Brechungsindex) verändert. In bestimmten Fällen kann sich dieses Merkmal als nützlich erweisen, entweder optisch oder wegen Veränderungen in Bezug auf die Löslichkeit der Calciumcarbonat-Teilchen; wobei Kristalle sich langsamer auflösen als amorpher Stoff. Das Ausmaß der Kristallisation kann gesteuert werden durch Reifung (= Zeit $\times$ Temperatur), oder begrenzt werden durch Verunreinigungen, welche, wie bekannt, im allgemeinen organische Chemikalien, typischerweise Zucker, Glykole, Polyglykole, Polysaccharide, Alkohole etc. – aufgelöst in Wasser – umfassen. Sowohl die Reifung der Kristallinität als auch die Begrenzung der Kristallinität weisen ihre jeweiligen Vorteile in Bezug auf den beabsichtigten weiteren Gebrauch auf. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung macht es vorteilhafterweise möglich, die Kristallinisation durch Zugabe kleiner Mengen der oben erwähnten Additive zu begrenzen.

[0046] [Fig. 3](#) zeigt einen Diagramplan einer Ausführungsform der in der Erfindung verwendeten Vorrichtung/Apparatur. Die folgenden Bezugsziffern werden in [Fig. 3](#) verwendet.

Bezugszeichenliste

1	Kohlendioxidbehälter
2	Sauerstoffbehälter
3	Propanbehälter
4	Kalkstein-Zufuhr
5	Lagerungsschacht für Kalkstein
6	Bandförderer und Wägung
7	Mahlen von Kalkstein
8	Verbrennung von Kalkstein
9	Vorheizen von gemahlenem Kalkstein und Zirkulationsgas
10	Kühlen von Branntkalk und Kohlendioxid
11	Ausrüstung zum Behandeln des Wärmeträgers
11a	Hebelift für den Wärmeträger
11b	Wärmeträgersieb
11c	Mischschraube für den Wärmeträger
12	Wärmetauscher
13	Löschen
14	Carbonisierungsausrüstung
15	Stabilisierung; triboelektrische Ladevorrichtung für Teilchen
16	Erdung und Aufnahmetank für triboelektrisch geladene Teilchen
17	Einspritzverdichtersystem
18	PCC-Pulver
19	Kondenswasser
20	Vorbehandlung von Wasser
21	Zirkulationsgas/Kohlendioxid

[0047] Bei der aus [Fig. 3](#) ersichtlichen schematischen Darstellung der Herstellungsapparatur für PCC beruht die Präparation auf der Carbonisierung. Die Ausrüstung weist ein Teil (Bezugsziffern 4 bis 7), wo Rohmaterial (d.h. Kalkstein) mechanisch behandelt wird, eine Brenneinheit für Kalkstein (Bezugsziffern 8 bis 12), eine Carbonisierungseinheit (Bezugsziffern 13 bis 16) und eine Wiedergewinnung und Rückführung von Gasen (Bezugsziffern 17 und 21) auf. Die Ausrüstung schließt ferner Behälter für die Rohmaterialien Kohlendioxid (Bezugsziffer 1), Sauerstoff (2) und Propan (3) ein.

[0048] Der entlang der Leitung 4 zugeführte, im Lagerungsschacht 5 zerstoßene Kalkstein wird optional vorerhitzt, und bei Bedarf wird irgendein Schnee oder Eis zwischen dem Kalkstein geschmolzen. Der Bandförderer überführt den Kalkstein zur Förderwaage 6. Durch Einstellung der Geschwindigkeit des Förderers wird die Menge an Kalkstein, die in den Prozeß geht, eingestellt. Ein Metalldetektor ist in Verbindung mit dem Förderer angeordnet, um mögliche Metallgegenstände zu detektieren, die abgetrennt und in einen Abfalleimer überführt werden.

[0049] Danach wird die eingewogene Menge an Kalkstein dem Mahlen 7 zugeführt, wo der Kalkstein durch einen Zweistufen-Stoßpulverisierer gemahlen wird, wodurch Kalksteinpulver erhalten wird, von dem

90% der Teilchen eine Größe von weniger als 90 µm aufweisen. Das Pulver wird vom Mahlen 7 zu den Vorheizern 9, 10 mit Hilfe eines Gebläses befördert. Vom Einspritzverdichter 17 wird zusätzliches Gas auf die Ansaugseite des Gebläses gebracht.

[0050] Der pulverisierte Kalkstein wird in der Wärmebehandlungsapparatur (Wärmetauscher 9, 10) vorgewärmt, wobei der Kalkstein im unteren Teil 9 davon erhitzt wird und der Branntkalk (Calciumoxid) und das Kohlendioxid im oberen Teil 10 gekühlt werden. Im Vorheizteil 9 strömt das heiße (800–900°C) Wärmeübertragungsmaterial den mittleren Kanal des Wärmetauschers hinunter, und das fluidisierte Kalksteinpulver wird durch das so gebildete Bett in verschiedenen Phasen durch Ausnutzung des Gegenstromprinzips geblasen. Beim Erreichen beim Wärmetauscher beträgt die Temperatur des Fluids 20–100°C, im Wärmetauscher auf etwa 700°C ansteigend. Gleichzeitig fällt die Temperatur des Wärmetransfermaterials auf etwa 200°C ab.

[0051] Danach wird vorgewärmtes Kalksteinpulver zum Brennen von Kalkstein 8 befördert, wo Kohlendioxid vom Calciumcarbonat getrennt wird, so daß Branntkalk, d.h. Calciumoxid gemäß der folgenden Gleichung erzeugt wird: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Brennen wird im Fluidrohr 8 durchgeführt, wo die Temperatur der Teilchen durch Verwendung von Brennern auf etwa 900–1.400°C erhöht wird. In den Brennern wird Propan mit Sauerstoff verbrannt, wodurch Kohlendioxid und wäßriger Dampf durch die Reaktion $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ freigesetzt werden. Das Propan wird vom Propanbehälter 3 zum Brennen gebracht, und Sauerstoff von der Sauerstoffquelle 2, wo es von Luft getrennt wurde, z.B. durch Verwendung eines Molekularsiebs, um reines O_2 mit einem Druck von zum Beispiel 2bar zu erzeugen.

[0052] Das kalte Wärmetransfermaterial vom Vorerwärmabschnitt 9 des Kalksteins wird zur Vorbeheizungsausrüstung 9, 10 mit einem aufsteigenden Förderer 11a zirkuliert. Das mit dem Förderer erhaltene Material wird bei 11b gesiebt, bevor es über die Mischschraube 11c zum Kühlabschnitt 10 zurückkehrt.

[0053] 1–5mm-zerstoßener Kalkstein kann als Wärmetransfermaterial verwendet werden. Das vom Kühlabschnitt 10 erhaltene Pulver wird durch Verwendung eines Gebläses 12 und über einen Wärmetauscher zur Carbonisierung geleitet. Die Durchflußrate des Fluids im Kühlabschnitt 10 des Wärmetauschers wird gleichzeitig mit dem Gebläse eingestellt.

[0054] Falls gewünscht wird Calciumoxid in der Löscharparatur 13, zu der Wasser zugeführt wird, gelöscht (vgl. die Ausführungsform von [Fig. 2](#)). Nach dem optionalen Löschen wird das Rohmaterial für die Carbonisierung zur Carbonisierungsausrüstung 14

geleitet. Die Ausrüstung weist mehrere Turbulenzmischer vom Typ eines Stoßpulverisierers auf, die in Reihe angeordnet sind, so daß sie einen Satz von Stufen in einer Kaskade bilden. Bei jeder Stufe kann das Produkt bei dieser Stufe modifiziert werden. Der Prozeß ist im wesentlichen ein paralleler Fließprozeß, wo alle Reaktanten sich in der selben Richtung bewegen. Das Wasser, welches den Trockengehalt des Produkts bestimmt, wird beim gewünschten Schritt der Carbonisierungsausrüstung zugeführt.

[0055] Das aus der Carbonisierung **14** erhaltene Produkt, d.h. das präzipitierte Calciumcarbonat (PCC), wird aus den Fluidgasen ($H_2O + CO_2$) abgetrennt.

[0056] Die Fluidgase der Carbonisierung, d.h. Wasser und Kohlendioxid, werden im Einspritzverdichtersystem **17** wiedergewonnen, das einen Einspritzverdichterabschnitt, einen Abtropfseparator und einen Verflüssiger umfaßt. Im Einspritzverdichterabschnitt werden Gase mit einem Wasserstrahl gekühlt, und der Wasserdampf wird zu Wasser kondensiert. Der Abtropfseparator verhindert, daß Wasser in Form von Tropfen zum oberen Teil des Separators aufsteigt, und der Verflüssiger wird verwendet, um das Kohlendioxid zu kühlen, welches in die Zirkulierung geht. Durch das Rohr **21** werden die im Verflüssiger wiedergewonnen, nicht kondensierten Gase zurückgeführt, um im Prozeß verwendet zu werden, und das kondensierte Wasser wird vom Boden des Verflüssigers **19** entfernt. Das Kohlendioxid, welches gesammelt wird, kann zum Beispiel durch das Rohr **22** zur Carbonisierung **14**, zum Wärmetauscher **9, 10** geleitet werden, um als Reinigungsblasgas des Wärmetransfermaterials und als Trägergas für Kalkstein verwendet zu werden.

[0057] Das gewünschte Produkt, d.h. das präzipitierte Calciumcarbonat (PCC), wird als trockenes PCC-Pulver **18** gewonnen. Falls erforderlich kann es aufgeschlämmt werden, indem Wasser in den Auffänger **16** von der Vorrichtung **20** zur Vorbehandlung von verwendetem Wasser, z.B. zum Entfernen von Ionen aus dem Wasser, zugeführt wird.

[0058] Der Betrieb des Auffängers **16** ist wie folgt: Das vorliegende Verfahren stellt ein sehr fein verteiltes, trockenes Pulver zur Verfügung. Solches Pulver verursacht im Prinzip eine beträchtliche Zerstäubung, und die Gewinnung des Pulvers aus Trägergasen ist als ein Problem angesehen worden. Überraschenderweise wurde sogar dieses Problem durch die vorliegende Erfindung mittels einer einfachen Lösung gelöst. Es wurde gefunden, daß, wenn das SCC-Pulver der letzten Mischstufe ausreichend trocken ist (>95%), die Teilchen unter dem Einfluß des Vermischens triboelektrisch aufgeladen werden, und deshalb agglomerieren sie nicht, da sie alle eine elektrische Ladung desselben Vorzeichens aufweisen.

Wenn der Auffänger **16**, der ein Zyklon oder einen einfachen Behälter aufweisen kann, von dem das staubige Trägergas abgeführt wird, geerdet wird, treiben die Teilchen zu den Wänden des Behälters hin, ihre Ladung wird entladen, und sie sammeln sich am Boden des Behälters. Im durchgeführten Test war die Wirkung so effizient, daß die nach dem Auffänger **16** angeordnete Strahlwascheinheit **17**, die zum Abreinigen von Gas aus den Feststoffteilchen verwendet wurde, lediglich etwa 0,5 bis 2% der Gesamtmenge an Staub zur Behandlung erhielt.

[0059] Um diesen triboelektrischen Effekt während der letzten Mischstufe zu verstärken, kann das Produkt mit der Oberfläche eines keramischen Materials in Kontakt gebracht werden. Dies kann durchgeführt werden, indem z.B. die Rotorflügel aus einem keramischen Material hergestellt werden, oder indem sie mit einer aus einem solchen Material bestehenden Oberflächenschicht beschichtet werden.

[0060] Selbst wenn PCC sogar normal als Pulver nach dem Verfahren vorliegt ist, es möglich geworden, den Trockenstoffgehalt anzuheben, indem zusätzlich Wärme von außerhalb des Prozesses in das zirkulierende Gas eingebracht wird. Die besagte Wärme ist zum Erwärmen des besagten zirkulierenden Gases verwendet worden, um dadurch weiteres Wasser von den sich bildenden Teilchen zu verdampfen. Das zirkulierende Gas des Prozesses wird dann nach der Trennung der Teilchen gekühlt, um das darin verdampfte zusätzliche Wasser zu entfernen, und das Wasser kann zu dem Rohmaterial, das dem Prozeß zugeleitet wird, rückgeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines auf Calciumcarbonat basierenden Pigments aus den entsprechenden Ausgangsrohmaterialien, die Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid und Kohlendioxid umfassen, in Gegenwart von Wasser, **dadurch gekennzeichnet**, dass Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid und Kohlendioxid in fluidem Zustand umgesetzt werden, wobei

- die Menge an Gas mindestens 20 Volumenteile für jedes Volumenteil einer durch Wasser und Reststoffe gebildeten Suspension umfaßt, und
- die Menge an Wasser 0,8 bis 1,2 Gewichtsteile für jedes Gewichtsteil des Ca-Rohmaterials umfaßt, wenn die Temperatur des Gases etwa 100°C beträgt, wodurch ein Carbonatprodukt erhalten wird, welches sich wie ein Pulver verhält.

2. Verfahren zur Herstellung eines auf Calciumcarbonat basierenden Pigments aus den entsprechenden Ausgangsrohmaterialien, die Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid und Kohlendioxid umfassen, durch Carbonisierung in Gegenwart von Wasser, gekennzeichnet durch:

– Auflösen, im verwendeten Volumen des Wassers, von Chemikalien, die sich von den Calciumcarbonat-Komponenten unterscheiden, und/oder dass das Wasser zugegebene, emulgierte oder suspendierte oder kolloidal aufgelöste Verbindungen oder Komponenten, die sich von Calciumcarbonat-Komponenten unterscheiden, enthält,
 – dass Wasser während der Carbonisierungsreaktion in Form von Dampf oder Nebel vorliegt, und
 – dass während der Carbonisierung das Volumen des Gases mindestens 20-mal größer ist als das Volumen der Substanz, wodurch das gebildete Calciumcarbonat eine so geringe Menge an Wasser enthält, dass es sich wie ein Pulver verhält.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die aus der Carbonisierung erhaltenen Partikel durch Anwendung eines triboelektrischen Effekts von der Gasphase abgesondert werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei die Carbonisierung in mehreren Mischstufen durchgeführt wird, wobei die Partikel bereits bei der letzten Mischstufe so trocken sind, dass sie eine elektrische Ladung erhalten, die zur Absonderung der Teilchen aus dem Fluidgas genutzt wird, indem die Partikel zu einer geerdeten Empfangsvorrichtung geleitet werden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei die Partikel während der letzten Mischstufe mit Keramikmaterialien kontaktiert werden.

6. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei zusätzliche Wärme von außen in das zirkulierende Gas eingebracht wird zum Verdampfen von mehr Wasser aus den gebildeten Partikeln durch Erhitzen des zirkulierenden Gases.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das zirkulierende Gas nach der Abtrennung der Partikel gekühlt wird, um darin enthaltenes, überschüssiges verdampftes Wasser zu entfernen.

8. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, gemäß dem die Herstellung des Calciumcarbonats durch ein Mehrstufenkarbonisierungsverfahren abläuft, wobei im Verfahren frühstmöglich nach dem ersten Carbonisierungsschritt Additive und optionale Modifikationschemikalien zugegeben werden, um eine inhomogene additive Beschichtungszone zu bilden.

9. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, umfassend das Zuführen von Additiven in den Prozess, die in der Lage sind, den Partikeln die gewünschten Eigenschaften wie Weiße, Opazität, Fluoreszenz, Phosphoreszenz zu verleihen, oder die in der Lage sind, die Bildung von triboelektrischen Eigenschaften zu verbessern, elektri-

sche Leitfähigkeit zu erhöhen, Löslichkeit der Oberfläche der SCC-Partikel bei sauren Bedingungen zu verringern, die Adhäsionskraft der Partikel gegenüber anionischen Fasern oder Oberflächen zu erhöhen, oder die Tendenz der Partikel zur Akkumulierung und Ausflockung zu verringern.

10. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei das hergestellte Produkt modifiziert wird mit einem oder mehreren Chemikalien, als ein Kation Mg, Zn, Al, Mn, Cu oder Ba enthalten, oder die als ein Anion Si, Ti, S, P, F enthalten, oder dass das Produkt modifiziert ist mit Polysacchariden oder Gelatine oder mit bekannten modifizierten Formen davon.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die Si- oder Ti-Verbindungen Organosilane oder Organotitanate sind, die auf der Oberfläche von als Träger fungierenden SCC-Partikeln hydrolysieren und präzipitieren.

12. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, umfassend das Herstellen eines strukturierten Calciumcarbonat-Produkts, bei dem das Kernteil des strukturierten Partikels, ausgewählt aus Kaolin, Talk, Kreide, präzipitiertem Calciumcarbonat und Titandioxid, von Calciumcarbonat-Partikeln umgeben ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

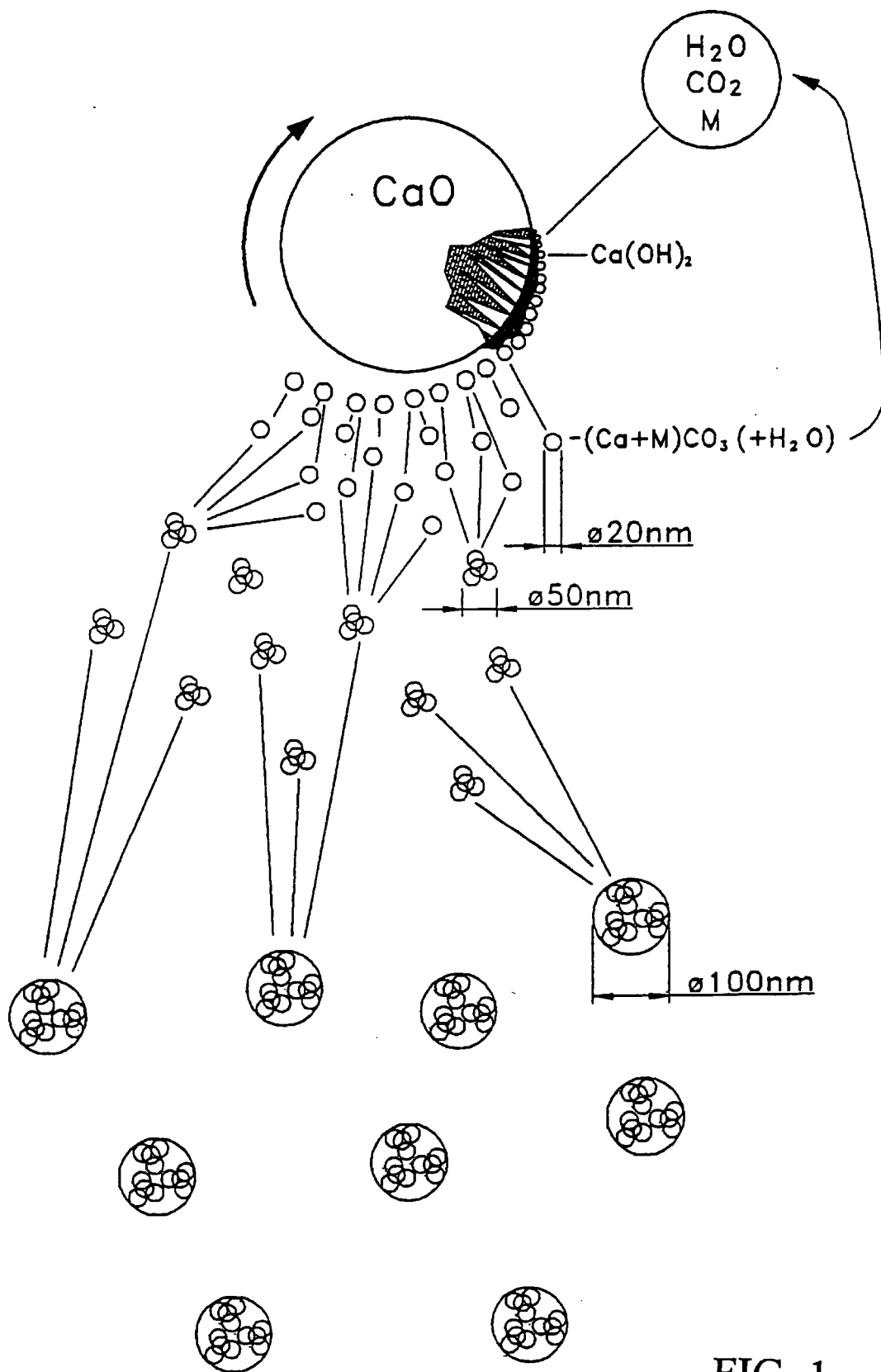


FIG. 1

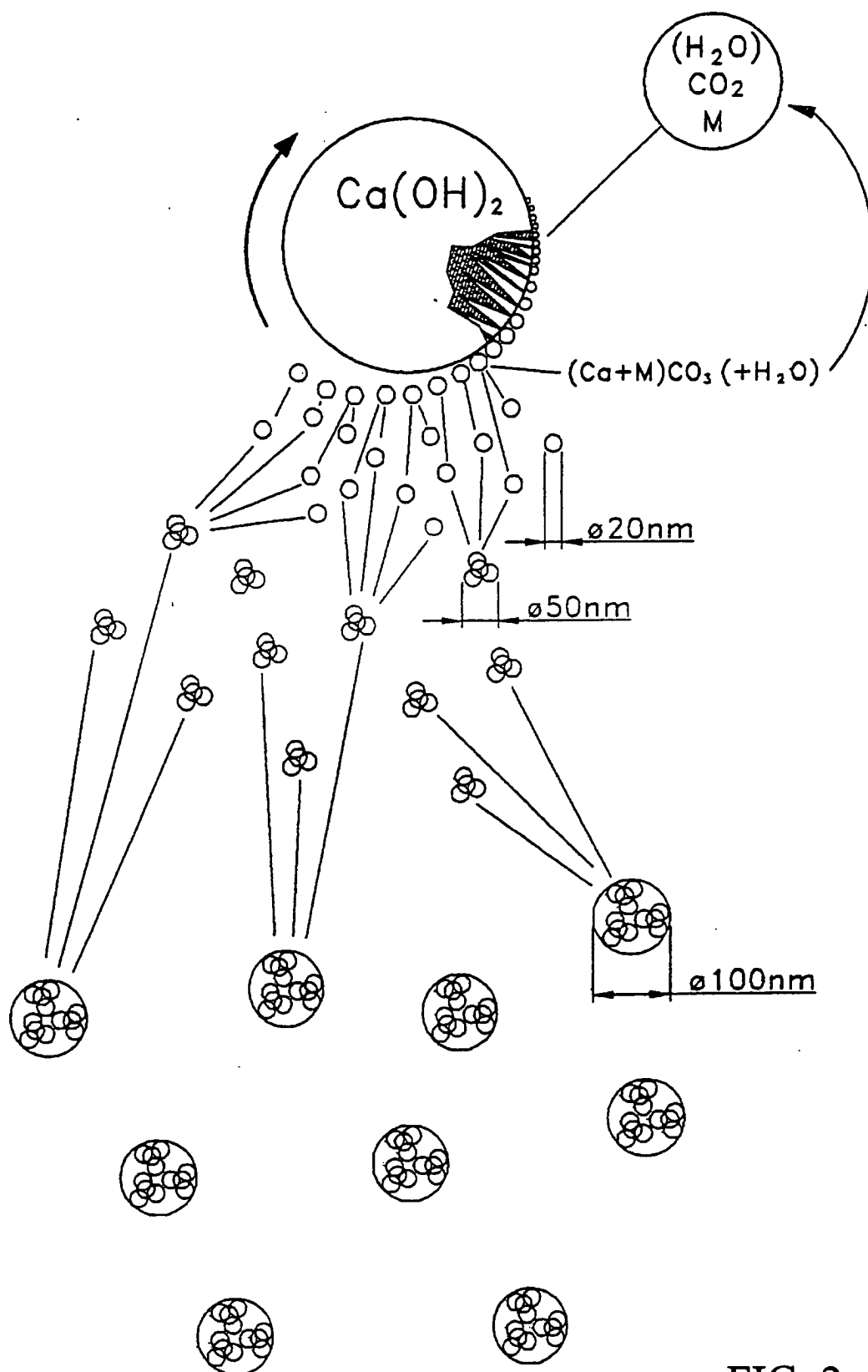


FIG. 2

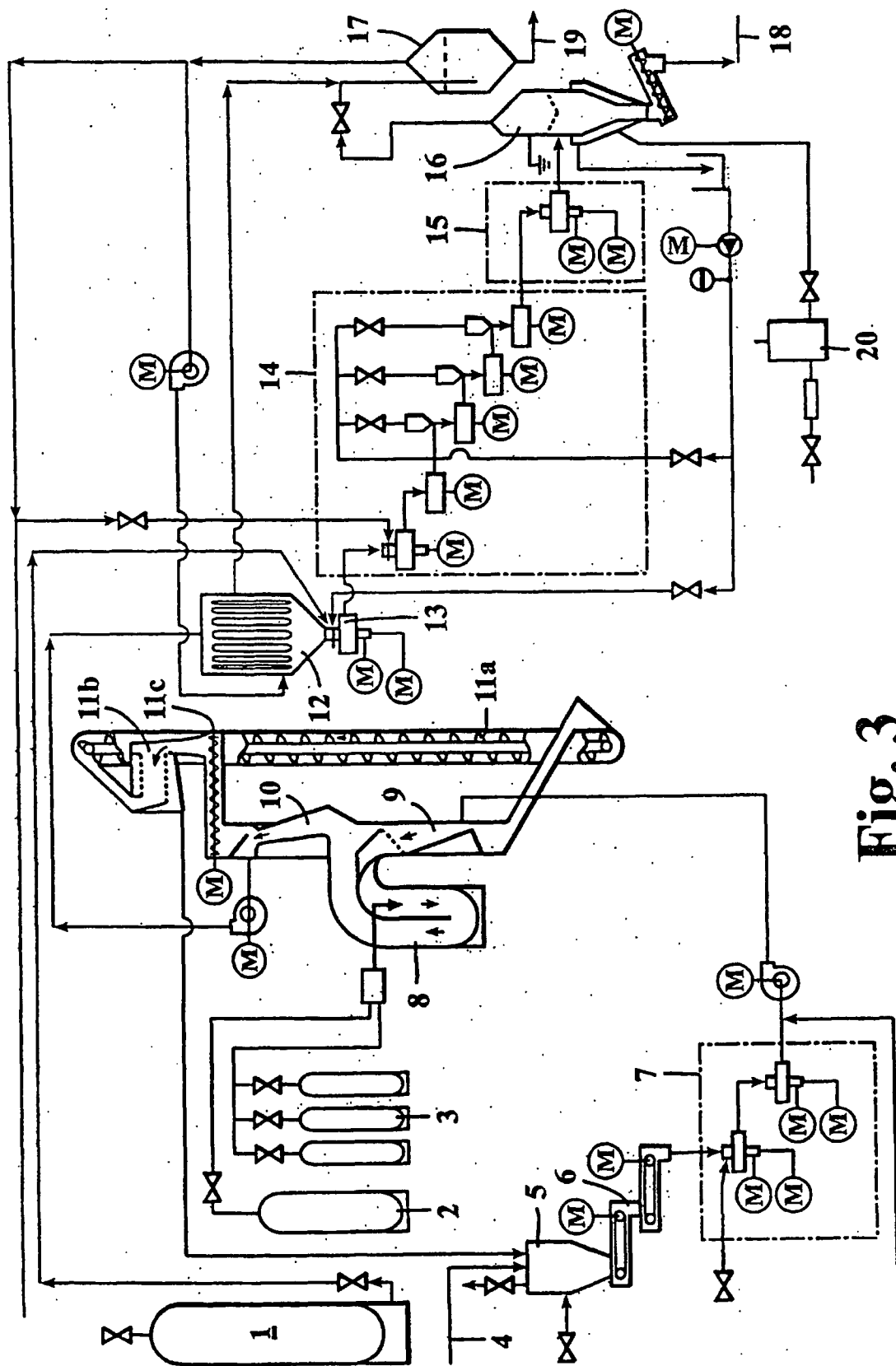


Fig. 3