

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5003139号
(P5003139)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int.Cl.
C01F 11/18 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)
C01B 33/24 (2006.01)
C01B 33/40 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)

F 1
C01F 11/18
D21H 17/68
C01B 33/24
C01B 33/40
C09C 3/06

H

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2006-343028 (P2006-343028)
(22) 出願日 平成18年12月20日 (2006.12.20)
(65) 公開番号 特開2007-217267 (P2007-217267A)
(43) 公開日 平成19年8月30日 (2007.8.30)
審査請求日 平成21年3月2日 (2009.3.2)
(31) 優先権主張番号 特願2006-10769 (P2006-10769)
(32) 優先日 平成18年1月19日 (2006.1.19)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000122298
王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
(74) 代理人 100108578
弁理士 高橋 詔男
(74) 代理人 100101465
弁理士 青山 正和
(74) 代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
(74) 代理人 100106057
弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紙用多孔性填料とその製造方法ならび紙用多孔性填料スラリーおよび紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コア粒子と、該コア粒子の周囲に付着した酸化ケイ素化合物とを有する平均粒子径が10~40 μmの紙用多孔性填料であって、

前記酸化ケイ素化合物は、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩であり、前記ケイ酸塩が、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ (M はAl, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Znのいずれかであり、 x , y は任意の正の数値である。) のいずれかで表され、

コア粒子の質量割合が酸化ケイ素化合物100質量部に対して1~24質量部であり、比表面積が20~200 m²/g、かつ、細孔径が0.10~0.80 μmであること

10

【請求項2】

コア粒子と該コア粒子の周囲に付着した酸化ケイ素化合物とを有する平均粒子径が10~40 μmの紙用多孔性填料を分散媒中に含む紙用多孔性填料スラリーであって、

前記酸化ケイ素化合物は、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩であり、前記ケイ酸塩が、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ (M はAl, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Znのいずれかであり、 x , y は任意の正の数値である。) のいずれかで表されたものであり、

コア粒子の質量割合が酸化ケイ素化合物100質量部に対して1~24質量部であり、鉱酸、鉱酸の金属塩およびケイ酸アルカリに由来するイオンを含む電解質の濃度が35

20

~ 80 g / L であることを特徴とする紙用多孔性填料スラリー。

【請求項 3】

pH が 6.6 ~ 7.8 である請求項 2 に記載の紙用多孔性填料スラリー。

【請求項 4】

ケイ酸アルカリ水溶液にコア粒子を添加した後、鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液を添加し、中和して、コア粒子の周囲に酸化ケイ素化合物を析出させて平均粒子径が 10 ~ 40 μm の紙用多孔性填料を含む紙用多孔性填料スラリーを調製する工程と、該紙用多孔性填料スラリーから紙用多孔性填料を回収する工程とを有する紙用多孔性填料の製造方法であって、

コア粒子の添加量が、生成する酸化ケイ素化合物 100 質量部に対して 1 ~ 24 質量部になるように、紙用多孔性填料スラリー中の、鉛酸、鉛酸の金属塩およびケイ酸アルカリに由来するイオンを含む電解質の濃度を 35 ~ 80 g / L にし、

前記酸化ケイ素化合物は、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩であり、前記ケイ酸塩が、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ (M は Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Zn のいずれかであり、x, y は任意の正の数値である。) のいずれかで表されたものであることを特徴とする紙用多孔性填料の製造方法。

【請求項 5】

紙用多孔性填料スラリーの pH を 6.6 ~ 7.8 にする請求項 4 に記載の紙用多孔性填料の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の紙用多孔性填料を含有することを特徴とする紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紙の嵩高化に用いられる多孔性填料ならび多孔性填料スラリーに関する。また、多孔性填料が配合された紙に関する。

【背景技術】

【0002】

紙は省資源や物流費の削減といった観点、環境保護運動の高まりといった社会的要請等から軽量化が望まれている。しかし、紙を軽量化すると紙厚が減少し、不透明度が下がって裏側の印刷が透けてしまうため、読みにくくなるだけでなく紙の高級感も損なわれるという問題があった。そのため、紙の厚さを維持した上で軽量化、すなわち嵩高化が要求されている。

【0003】

紙の嵩高化方法としては、例えば、紙の主原料である木材パルプを適宜選択する方法、パルプを叩解、マーセル化処理や酵素処理する方法、抄紙時にかかるウェットプレス圧または平滑化処理の圧力を緩和する方法、界面活性剤などの嵩高剤をパルプに添加する方法などが知られている。

しかしながら、これらの方では、紙を充分に嵩高にできない上に、嵩高剤を用いた場合には抄紙時に発泡するという問題があった。

【0004】

そこで、嵩比重が小さい填料を添加する方法が提案されている。例えば、針状、柱状、イガグリ状炭酸カルシウム等のアスペクト比の高い填料を配合する方法(特許文献 1 参照)、中空の合成有機物カプセルを配合する方法(特許文献 2 参照)、無定形シリカや無定形シリケート、ゼオライト等の多孔性填料を配合する方法(特許文献 3 参照)などが提案されている。

しかしながら、針状、柱状、イガグリ状炭酸カルシウム等の様にアスペクト比の高い填料は粒子径が大きくなるほど嵩比重は小さくなるが、このような填料を紙に配合した場合には、抄紙時のシェアや、ロールニップなどの機械的な負荷により多孔性填料の多孔性構

10

20

30

40

50

造が破壊されてしまい、充分な嵩高化効果が得られないのが実情である。また、中空の合成有機物カプセルを配合する方法は優れた嵩高化効果を示すものの、高価であることから汎用性のある印刷用紙への適用は難しい。

【0005】

多孔性填料は、紙の嵩高化効果に優れる上に、印刷時のインキ成分を吸収する能力が他の填料よりも優れているが、炭酸カルシウムやタルクに比べて紙の不透明度を高める能力が低かった。また、粒度分布が広いため、表面強度が乏しく、粗大粒子に起因する印刷時のバイリングや粉落ちといった問題が生じると共に、微細粒子に起因する纖維間結合強度（内部結合強度）の低下といった問題が生じた。

そこで、紙の不透明度を高める方法として、二酸化チタンなどの高屈折率の填料を配合することが提案されている。しかし、二酸化チタンは粒子径が0.2～0.3μmと微小であり、歩留が低くなるため、特許文献4では、二酸化チタンと炭酸カルシウムやホワイトカーボンなどを複合化した複合粒子が提案されている。また、特許文献5には、二酸化ケイ素またはケイ酸塩と軽質炭酸カルシウムとからなり、二酸化ケイ素またはケイ酸塩より軽質炭酸カルシウムが多い複合粒子が提案されている。

また、粗大粒子を除去する方法として、振動スクリーン等を用いた分級処理や、反応終了後のスラリーを湿式粉碎する方法（特許文献6参照）が提案されている。また、多孔性填料の製造工程中に徹底的に粉碎処理を施すことで、粗大粒子を減らして平均粒子径を小さくしつつ、1μm以下の微細粒子の生成を少なくする方法が開示されている（特許文献7参照）。

【特許文献1】特開平10-226974号公報（特許第3227421号公報）

【特許文献2】特開平11-12993号公報

【特許文献3】特許第3306860号公報（特開平10-226982号公報）

【特許文献4】特開2002-29739号公報（特許第3392109号公報）

【特許文献5】特開2003-212539号公報

【特許文献6】特開平5-301707号公報

【特許文献7】特許第2908253号公報（特開平8-91820号公報）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献4に記載の複合粒子では、二酸化チタンが他の填料に比べて高価であるため、汎用性の高い印刷用紙ではコスト面から二酸化チタンの使用量に限界があり、白紙の不透明度を充分に確保できなかった。特許文献5に記載の複合粒子では、紙の嵩高化効果が不充分であった。

また、分級処理では、粗大粒子を除去できるものの、嵩高化効果が不充分である他、分留まりが低くなってしまう。また、特許文献6に記載の湿式粉碎では、粉碎処理によって微細粒子が増加するため、得られた多孔性填料を紙に配合した場合に内部結合強度を確保できなかった。しかも、粉碎によって多孔性填料の多孔性構造が破壊され、多孔性填料の嵩高性が低下した。特許文献7に記載の方法によれば、嵩高化効果を保持したまま粗大粒子を少なくできるが、湿式粉碎ほどではないにしても、製造工程中の徹底的な粉碎処理により、微細粒子量が増加した。そのため、紙に配合した際の纖維間結合（内部結合強度）が低下した上に、多孔性填料を含む液の粘性が増加した。

本発明は、紙に配合した際の嵩高化効果および白紙不透明度が高く、しかも適切な平均粒子径および狭い粒度分布を有し、紙の表面強度および内部結合強度を高くできる多孔性填料とその製造方法、その多孔性填料を得るためのスラリーを提供するものである。また、嵩高であり、不透明度、表面強度および内部結合強度が高い紙を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の構成を含む。

【1】コア粒子と、該コア粒子の周囲に付着した酸化ケイ素化合物とを有する平均粒子

10

20

30

40

50

径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の紙用多孔性填料であって、

前記酸化ケイ素化合物は、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩であり、前記ケイ酸塩が、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ (M は Al , Fe , Ca , Mg , Na , K , Ti , Zn のいずれかであり、 x , y は任意の正の数値である。) のいずれかで表され、

コア粒子の質量割合が酸化ケイ素化合物 100 質量部に対して 1 ~ 24 質量部であり、比表面積が $20 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、かつ、細孔径が $0.10 \sim 0.80 \mu\text{m}$ であることを特徴とする紙用多孔性填料。

[2] コア粒子と該コア粒子の周囲に付着した酸化ケイ素化合物とを有する平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の紙用多孔性填料を分散媒中に含む紙用多孔性填料スラリーであって、

前記酸化ケイ素化合物は、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩であり、前記ケイ酸塩が、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ (M は Al , Fe , Ca , Mg , Na , K , Ti , Zn のいずれかであり、 x , y は任意の正の数値である。) のいずれかで表されたものであり、

コア粒子の質量割合が酸化ケイ素化合物 100 質量部に対して 1 ~ 24 質量部であり、鉱酸、鉱酸の金属塩およびケイ酸アルカリに由来するイオンを含む電解質の濃度が $35 \sim 80 \text{ g / L}$ であることを特徴とする紙用多孔性填料スラリー。

[3] pH が $6.6 \sim 7.8$ である [2] に記載の紙用多孔性填料スラリー。

[4] ケイ酸アルカリ水溶液にコア粒子を添加した後、鉱酸溶液および/または鉱酸の金属塩溶液を添加し、中和して、コア粒子の周囲に酸化ケイ素化合物を析出させて平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の紙用多孔性填料を含む紙用多孔性填料スラリーを調製する工程と、該紙用多孔性填料スラリーから紙用多孔性填料を回収する工程とを有する紙用多孔性填料の製造方法であって、

コア粒子の添加量が、生成する酸化ケイ素化合物 100 質量部に対して 1 ~ 24 質量部になるように、紙用多孔性填料スラリー中の、鉱酸、鉱酸の金属塩およびケイ酸アルカリに由来するイオンを含む電解質の濃度を $35 \sim 80 \text{ g / L}$ にし、

前記酸化ケイ素化合物は、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩であり、前記ケイ酸塩が、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ (M は Al , Fe , Ca , Mg , Na , K , Ti , Zn のいずれかであり、 x , y は任意の正の数値である。) のいずれかで表されたものであることを特徴とする紙用多孔性填料の製造方法。

[5] 紙用多孔性填料スラリーの pH を $6.6 \sim 7.8$ にする [4] に記載の紙用多孔性填料の製造方法。

「6」 [1] に記載の紙用多孔性填料を含有することを特徴とする紙。

【発明の効果】

【0008】

本発明の多孔性填料は、紙に配合した際の嵩高化効果および白紙不透明度が高く、しかも適切な平均粒子径および狭い粒度分布を有し、紙の表面強度および内部結合強度を高くできる。

本発明の多孔性填料スラリーおよび多孔性填料の製造方法によれば、紙に配合した際の嵩高化効果および白紙不透明度が高く、しかも適切な平均粒子径および狭い粒度分布を有し、紙の表面強度および内部結合強度を高い多孔性填料が得られる。

本発明の紙は、嵩高であり、不透明度、表面強度および内部結合強度が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(多孔性填料)

本発明の多孔性填料は、コア粒子と、該コア粒子の周囲に付着した酸化ケイ素化合物とを有する複合粒子である。

【0010】

コア粒子の材質としては、例えば、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バ

10

20

30

40

50

リウム、二酸化チタン、タルク、アルミナ、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらの中でも、コスト的にも優位であることから、炭酸カルシウム、カオリン、タルクが好ましい。さらに、炭酸カルシウムとしては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウムなどが挙げられる。

また、コア粒子の形状としては、紡錘状、立方状、柱状、花飾り状、針状、扁平状(板状)、球状、不定形状などが挙げられる。

【0011】

コア粒子の質量割合は、酸化ケイ素化合物100質量部に対して0.1~40質量部であり、好ましくは0.5~30質量部であり、さらに好ましくは1~24質量部である。本発明者らが調べたところ、コア粒子の質量割合が0.1質量部以上では、多孔性填料の粒度分布を狭くでき、紙の表面強度および内部結合強度を高くできることが判明した。また、コア粒子の質量割合が40質量部以下では、多孔性填料の粒度分布を狭くできる上に、嵩高化効果を充分に発揮できることが判明した。さらに、多孔性填料の透明性が低くなり、紙に配合した際の不透明度が向上することが判明した。

なお、コア粒子の質量割合は、多孔性填料の粉末サンプルを錠剤化した後、蛍光X線分析により各元素の酸化物量として測定することにより求められる。

【0012】

コア粒子の平均粒子径は0.2~7.0μmであることが好ましい。コア粒子の平均粒子径は、サンドグラインダ等の粉碎設備を用いることにより調整できる。その際、ポリアクリル酸塩、ポリカルボン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ピロリン酸塩などの分散剤を用いることができる。

本発明における平均粒子径とは、レーザー回折法により測定した体積積算で50%となる値のことである。

【0013】

多孔性填料を構成する酸化ケイ素化合物は、具体的には、二酸化ケイ素および/またはケイ酸塩である。ケイ酸塩とは、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ のいずれかで表される化合物であって、MがAl, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Znのいずれかのものである(x, y は任意の正の数値である。)。

【0014】

本発明の多孔性填料は、比表面積が20~200m²/gであり、好ましくは20~150m²/gである。本発明者らが調べたところ、多孔性填料の比表面積が20m²/g以上では、多孔性填料の粒度分布が狭くなり、微細粒子と粗大粒子が少なくなるため、内部結合強度および表面強度が向上することが判明した。また、比表面積が200m²/g以下では、多孔性填料の強度が向上し、パルプスラリー調製時の剪断力およびプレス圧、キャレンダー処理圧力で潰れにくくなり、紙に配合した際の嵩高性が高くなることが判明した。また、多孔性填料の不透明度が向上し、紙に抄き込んだ際の不透明度が向上する。

本発明における比表面積は、水銀圧入法により測定した値であって、細孔形状が幾何学的な円筒であると仮定した全細孔の表面積で、測定範囲内における圧力と圧入された水銀量の関係から求めた値である。

【0015】

本発明の多孔性填料は、細孔径が0.10~0.80μmであり、好ましくは0.15~0.80μmである。多孔性填料の細孔径が0.10μm以上であることにより、多孔性填料の凝集結合力が高くなり、多孔性填料の強度が向上し、パルプスラリー調製時の剪断力およびプレス圧力、キャレンダー処理圧力で潰れにくくなり、紙に配合した際の嵩高性が高くなる。また、本発明者らが調べたところ、多孔性填料の細孔径が0.80μm以下では、多孔性填料の粒度分布が狭くなることが判明した。その結果、微細粒子と粗大粒子が少くなり、内部結合強度および表面強度が向上することがわかった。

本発明における細孔径は、水銀圧入法により測定した値であって、積分比表面積曲線から得られるメジアン細孔直径のことである。

10

20

30

40

50

【0016】

本発明の多孔性填料は平均粒子径が10～40μmであることが好ましく、15～30μmであることがより好ましい。多孔性填料の平均粒子径が10μm以上であれば、紙に配合した際の嵩高化効果がより高くなり、平均粒子径が40μm以下であれば、紙面に存在する粗大粒子が少なくなり、粗大粒子の脱落に起因する表面強度の低下を防止できる。

また、多孔性填料の粒度分布としては、標準偏差()が0.350以下であることが好ましく、さらには0.300以下であることが好ましい。このような粒度分布であれば、粗大粒子および微細粒子が共により少なくなり、紙に配合した際に、より優れた表面強度および内部結合強度が得られる。

【0017】

10

上記多孔性填料は、コア粒子とコア粒子の周囲に配置された酸化ケイ素化合物とを特定量を含有している上に、特定範囲の比表面積と細孔径を有している。比表面積と細孔径とが前記特定の範囲にあることにより、多孔性填料の嵩高性を確保できる上に、不透明度を高くできる。このような多孔性填料は、充分な嵩高性を有しつつ強度を有しているため、紙を製造する際のパルプスラリー調製時に剪断力がかからっても、あるいは抄紙時のプレス処理およびキャレンダー処理時に圧力がかからっても多孔性構造が破壊されにくい。したがって、多孔性を保ったまま紙中に含まれるため、得られる紙を充分に嵩高にできる。

また、上記多孔性填料は、酸化ケイ素化合物と酸化ケイ素化合物より少ない特定量のコア粒子とを含有していることにより、微細粒子と粗大粒子とが共に少ない狭い粒度分布を有し、紙に配合した際に紙の表面強度および内部結合強度を高くできる。

さらに、上記多孔性填料が紙に配合された際には白紙の不透明度を高くすることができるほか、紙に抄き込んだ際に充分に嵩高にできる。

20

【0018】

(多孔性填料スラリー)

本発明の多孔性填料スラリーは、上記多孔性填料を得るためのものであって、コア粒子と該コア粒子の周囲に付着した酸化ケイ素化合物とを有する多孔性填料を分散媒中に含むものである。分散媒としては、水、各種有機溶媒が挙げられる。

この多孔性填料におけるコア粒子の質量割合は、酸化ケイ素化合物100質量部に対して0.1～40質量部、好ましくは0.5～30質量部であり、さらに好ましくは1～24質量部である。

30

【0019】

本発明の多孔性填料スラリーの電解質濃度は35～80g/L、好ましくは45～80g/L、より好ましくは55～80g/Lである。本発明者らが調べたところ、電解質濃度が35g/L以上では、粒子の過度の凝集を抑制でき、多孔性填料の比表面積を200m²/g以上、かつ、細孔径を0.10μm以上にできることが判明した。そして、多孔性填料の比表面積および細孔径が前記範囲になった結果、得られる多孔性填料は、パルプスラリーに添加した後の攪拌で生ずる剪断力や、紙に配合された後のプレス圧およびキャレンダー処理圧によっても、多孔性構造が破壊されにくくなることが判明した。

一方、電解質濃度が80g/L以下では、多孔性填料の比表面積を20m²/g以上、かつ、細孔径を0.80μm以下にできることが判明した。また、多孔性填料の粒度分布を狭くでき、微細粒子および粗大粒子を共に少なくできるため、多孔性填料を紙に配合した際に、紙の内部結合強度および表面強度を高くすることができることが判明した。

40

【0020】

ここで、電解質とは、水に溶解した際に陽イオンと陰イオンを生じる物質のことであり、具体的には、NaHSO₄、NaHCO₃、NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaH₂PO₄、Na₂HPO₄、Na₃PO₄、KCl、K₂SO₄、K₂CO₃、Ca(HCO₃)₂、CH₃COONa、CuSO₄、FeCl₃、CH₃COONH₄、MgCl、Mg(OH)、MgCl₂·Mg(OH)₂、NaCl、NH₄Cl、CaCl₂、AlCl₃、NaNO₃、NH₄NO₃、Ca(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、(NH₄)₂SO₄、CaSO₄、Al₂(SO₄)₃などが挙げられる。

50

【0021】

多孔性填料スラリーのpHは2.5超10以下であることが好ましく、6.6~7.8であることがより好ましい。多孔性填料スラリーのpHが2.5以下であると、腐食性が高くなり、10を超えると、粘度が高くなり、紙の製造に不具合を生じやすくなる。

【0022】

多孔性填料スラリーの電解質濃度を求めるためには、まず、多孔性填料スラリーをろ紙(5C、例えば、アドバンテック社製ろ紙)でろ過して固形分を除去した後、得られたろ液の体積を測定する。そして、このろ液を乾燥し、電解質からなる乾固物の質量を測定し、(乾固物の質量)/(ろ液体積)により求められる。

なお、多孔性填料スラリー中の電解質は、後述する製造方法で使用する鉛酸の金属塩のみに由来するものではなく、ケイ酸ナトリウム水溶液および鉛酸溶液中のイオンなどにも由来する。そのため、必ずしも鉛酸の金属塩の添加量のみによって電解質濃度が決まるものではない。

【0023】

多孔性填料スラリーは、ケイ酸アルカリ水溶液中にコア粒子を添加した後、鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液を添加し、コア粒子の周囲に酸化ケイ素化合物を析出させることにより得られる。

ここで、ケイ酸アルカリ水溶液としては特に制限されないが、ケイ酸ナトリウム水溶液またはケイ酸カリウム水溶液が好ましい。ケイ酸アルカリ水溶液の濃度は、多孔性填料が効率的に製造できることから、3~15質量%であることが好ましく、ケイ酸アルカリ水溶液がケイ酸ナトリウム水溶液の場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が2.0~3.4であることが好ましい。

コア粒子の添加量は、生成する酸化ケイ素化合物100質量部に対して0.1~40質量部、好ましくは0.5~30質量部、さらに好ましくは1~24質量部になる量である。

【0024】

コア粒子のケイ酸アルカリ水溶液への添加は、ケイ酸アルカリ水溶液を攪拌しながら、その中にコア粒子を添加することが好ましいが、コア粒子の水性スラリーに、ケイ酸アルカリ水溶液を添加しても差しつかえない。

また、コア粒子は、鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液の添加前に全部を一括してケイ酸アルカリ水溶液中に添加してもよいし、複数に分けて添加してもよい。

【0025】

本発明で用いる鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液において、鉛酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられ、価格、ハンドリングの点で、硫酸が好ましい。鉛酸の金属塩としては、前記鉛酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩などが挙げられる。これらの中でも、価格、ハンドリングの点で、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)が好ましい。

また、鉛酸溶液、鉛酸の金属塩溶液は、水溶液であることが好ましい。

【0026】

鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液の添加量は、中和率が95~150%の範囲になる量であり、酸化ケイ素化合物析出後の多孔性填料スラリーのpHが2.5超10以下、好ましくは6.6~7.8の範囲になる量であることが好ましい。鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液の添加量が、中和率が95%未満になる量あるいは得られる多孔性填料スラリーのpHが10を超える量である場合には、原料であるケイ酸アルカリ水溶液の無駄が多くなる。一方、中和率が150%超になる量あるいは得られるスラリーのpHが2.5以下になる量である場合には多孔性填料を濃縮する際に発生するろ液pHが低くなり過ぎて、取り扱いにくくなる。

ここで、中和率とは、[(鉛酸溶液および/または鉛酸の金属塩溶液の添加量(g))/(理論必要中和量(g))]×100で求められる値である。

【0027】

10

20

30

40

50

酸化ケイ素化合物の析出時には、攪拌装置により、周速として 5 ~ 15 m / 秒で攪拌することが好ましい。ここで、周速は剪断力の指標となり、周速が速ければ剪断力が大きくなる。周速が 5 m / 秒未満である場合は、剪断力が小さすぎて、コア粒子の周囲に酸化ケイ素化合物を析出させても、適切な平均粒子径および狭い粒度分布を得ることが困難になることがある。

一方、析出時の周速が 15 m / 秒を超える場合には、剪断力が大きくなりすぎて、多孔性填料の粒子径が小さくなり、紙に配合した際に内部結合強度が低くなることがある上に、負荷電力の増加、設備費の高額化を招く。

攪拌装置としては、アジテータ、ホモミキサ、パイプラインミキサなどの装置が好ましい。なお、ボールミルやサンドグラインダ等の粉碎機を用いることも可能ではある。 10

また、ポンプなどの装置を用いて液循環を高めることが好ましい。

【0028】

鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液は 1 段で一括してケイ酸アルカリ水溶液中に添加してもよいが、より良好な粒径分布になることから、2 段以上に分割して添加することが好ましい。

鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液を 2 段以上で添加する場合には、特に良好な粒度分布になることから、1 段目のケイ酸アルカリ水溶液の温度を 20 ~ 70 にし、2 段目以降では 70 以上にすることが好ましい。また、1 段目では、鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加量を、中和率が 10 ~ 50 % の範囲になる量とすることが好ましい。 20

2 段以上で添加する場合には、2 段目以降で鉛酸の金属塩溶液を添加することが好ましい。2 段目以降で鉛酸の金属塩溶液を添加すれば、多孔性填料スラリーの粘度をより低くでき、また、得られる多孔性填料を紙に配合した際の嵩高性および不透明度をより高くできる。2 段目以降に添加する鉛酸の金属塩溶液としては、価格、ハンドリングの点で、硫酸アルミニウムが好ましい。

【0029】

1 段目および 2 段目以降共に、鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加は、ケイ酸アルカリ水溶液に一括してまたは連続的に添加することができる。

鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加が終了した後には、必要に応じて、添加時の温度を維持したまま攪拌する熟成工程を有してもよい。 30

【0030】

鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液を 1 段で添加する場合には、ケイ酸アルカリ水溶液の温度を 60 ~ 当該溶液の沸点にすることが好ましく、75 ~ 当該溶液の沸点にすることがより好ましい。鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加は、ケイ酸アルカリ水溶液に一括してまたは連続的に添加することができる。

1 段で鉛酸溶液および鉛酸の金属塩溶液の両方を添加する場合には、鉛酸溶液を最初に添加することが好ましい。

【0031】

多孔性填料スラリーの電解質濃度を前記範囲に調整するためには、上記製造方法におけるケイ酸アルカリ水溶液の濃度、鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加量を適宜選択すればよい。電解質濃度を高くするためには、ケイ酸アルカリ水溶液の濃度を高く、鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加量を多くすればよく、さらには、電解質溶液および / または粉末を必要に応じて一括又は複数回に分けて添加してもよい。電解質濃度を低くするためには、ケイ酸アルカリ水溶液の濃度を低く、鉛酸溶液および / または鉛酸の金属塩溶液の添加量を少なくすればよい。 40

【0032】

本発明の多孔性填料スラリーでは、特定量のコア粒子の周囲に酸化ケイ素化合物が付着した多孔性填料を含有し、電解質濃度が特定量になっている。このような多孔性填料スラリーから、ベルトフィルター、フィルタープレス、スクリュープレス等のろ過等により回収され、水等で洗浄された多孔性填料は、比表面積が 20 ~ 200 m² / g、かつ細孔径 50

が $0.10 \sim 0.80 \mu\text{m}$ になる。上述したように、このような多孔性填料によれば、紙に配合した際の嵩高化効果および白紙不透明度が高く、しかも適切な平均粒子径および狭い粒度分布を有し、紙の表面強度および内部結合強度を高くできる。

また、この多孔性填料スラリーによれば、平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ で紙に配合した際に嵩高性に優れる多孔性填料を得ることができる。

さらに、上記多孔性填料スラリーから得られた多孔性填料を紙に配合した際には、白紙の不透明度を高くできる。

【0033】

上記多孔性填料スラリーは、ろ過し、洗浄した後、水で再分散させ、多孔性填料 100 質量部に対して硫酸アルミニウムを $0.5 \sim 10$ 質量部添加し、混合・攪拌することが好み。硫酸アルミニウム添加量は $1 \sim 5$ 質量部であれば、さらに好み。このようにして新たに調製された多孔性填料スラリーは粘度がより低くなり、取り扱い性および操業性が高くなる。10

【0034】

(紙)

本発明の紙は、上記多孔性填料が含まれるものである。また、上記多孔性填料の他にも、必要に応じて、一般に紙に用いられる各種の顔料、例えば、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、タルク、酸化亜鉛、アルミナ、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、無定形シリケート、ベントナイト、ゼオライト、セリサイト、スメクタイト等の鉱物質顔料や、スチレン系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂並びにそれらの微小中空粒子等の有機顔料が含まれていてもよい。20

【0035】

紙を形成するセルロース纖維原料としては、例えば、クラフトパルプ(KP)、サルファイトパルプ(SP)、ソーダパルプ(AP)等の化学パルプ、セミケミカルパルプ(SCP)、ケミグラウンドウッドパルプ(CGP)等の半化学パルプ、碎木パルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP、BCTMP)等の機械パルプ、あるいは、楮、三桠、麻、ケナフ等を原料とする非木材パルプ、古紙を原料とする脱墨パルプ(DIP)が挙げられる。

これら単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。30

【0036】

本発明の紙は、セルロース纖維原料および上記多孔性填料を含む紙料を調製し、その紙料を抄紙することにより得られる。その際に使用される抄紙機としては、例えば、長網式、円網式、短網式、ツインワイヤー式抄紙機などが挙げられる。

紙料中には、必要に応じて、各種のアニオン性、ノニオン性、カチオン性あるいは両性の歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤や内添サイズ剤等の各種抄紙用内添助剤、染料、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の抄紙用内添助剤を適宜添加できる。

【0037】

本発明の紙には、澱粉、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアマイド等の各種表面バインダーや、ロジン系サイズ剤、合成サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、中性サイズ剤等の表面サイズ剤、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の導電剤が塗布または含浸されていてもよい。40

【0038】

上述した本発明の紙は、上記多孔性填料が含まれるものであるから、嵩高であり、不透明度、表面強度および内部結合強度が高い。このような紙は印刷用紙、上質系塗工紙、中質系塗工紙、新聞用紙、各種原紙に好適に用いられる。

【実施例】

【0039】

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定50

されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」のことである。

【0040】

以下の例において、平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計 (SALD2000J (株)島津製作所製) を用いて測定された 50% 体積積算値の粒子径である。また、粒子径の標準偏差はレーザー回折式粒度分布計により求めた粒子径から算出した値である。

比表面積は、ポロシメーターであるポアサイザ 9320 ((株)島津製作所製)) を用いて、細孔形状が幾何学的な円筒であると仮定した場合の全細孔の表面積であり、測定範囲内における圧力と圧入された水銀量の関係から求めた値である。

細孔径は、ポアサイザ 9320 ((株)島津製作所製)) を用いて測定されたメジアン細孔直径である。 10

多孔性填料中のコア粒子の質量割合は、蛍光 X 線分析装置 (スペクトリス社製 PW2404) を用いて測定した値である。

配管腐食性は、15% に調製した多孔性填料スラリー 1 kg 中に SUS306L 板 (50 × 100 × 2 mm) を浸漬させ、60 度で 72 時間放置し、スラリーの変色度合いを目視で評価した (SUS 板の腐食が進むとスラリー中へ溶出し、スラリーが変色する)。

5 (優) : 配管への腐食性が低い - 1 (劣) : 配管への腐食性が高い

なお、評価が 2 未満のものは、実用上問題がある。

【0041】

合成例 1

20

水道水 263 g に 5% 硫酸ナトリウム水溶液 754 g を加えた後、市販の 3 号ケイ酸ナトリウム水溶液 330 g (固形分濃度 38%) をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が 0.6 μm になるように調整した炭酸カルシウムの分散液 A (TP-121 「紡錘状」、奥多摩工業製、固体分濃度 9.5% 、表中では「炭カル A」と表記する。) 100 g (酸化ケイ素化合物 100 部に対し 10 部) をスリーワンモータで攪拌しながら温度 50 度において添加した。その後、攪拌翼の周速を 10 m / 秒に調整し、硫酸 (濃度 20%) 74 g を 15 分間で添加して 1 段目の中和を行った後、上記周速の状態で 90 度まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸 220 g を 40 分かけて添加し、2 段目の中和を行って、多孔性填料を含むスラリー (多孔性填料スラリー) を得た。その際の全鉛酸および鉛酸の金属塩添加量 (中和率で表す。) 、多孔性填料スラリーの pH 、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差を表 1 に示す。 30

多孔性填料スラリーはろ過・洗浄した後、水に再分散させ、手抄き評価に用いた。また、ろ過・洗浄後のケーキの一部を 105 度にて乾燥し、比表面積および細孔径を測定し、また、蛍光 X 線分析装置によるコア粒子質量割合の測定に供した。多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 1 に示す。

【0042】

合成例 2

90 度まで昇温し、次いで、このままの温度で硫酸 200 g を 40 分かけて添加し、2 段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。その際の全鉛酸および鉛酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH 、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 1 に示す。 40

【0043】

合成例 3

90 度まで昇温し、次いで、このままの温度で硫酸 170 g を 40 分かけて添加し、2 段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。その際の全鉛酸および鉛酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH 、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 1 に示す。 50

【0044】

合成例4

水道水353gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの1.5g（酸化ケイ素化合物100部に対し0.15部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50℃において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）74gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90℃まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸174gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

10

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表1に示す。

【0045】

合成例5

水道水124gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液B（TP-121「紡錘状」、奥多摩工業製、固体分濃度15.0%、表中では「炭カルB」と表記する。）253.3g（酸化ケイ素化合物100部に対し40部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50℃において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）74gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90℃まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸（濃度20%）281gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

20

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表1に示す。

【0046】

合成例6

30

水道水347gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの8.0g（酸化ケイ素化合物100部に対し0.8部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50℃において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）74gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90℃まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸176gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表1に示す。

40

【0047】

合成例7

水道水100gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの280g（酸化ケイ素化合物100部に対し28部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50℃において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）74gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90℃まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸（

50

濃度 20%) 249 g を 40 分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 1 に示す。

【0048】

合成例 8

水道水 298 g に 5% 硫酸ナトリウム水溶液 710 g を加えた後、市販の 3号ケイ酸ナトリウム水溶液 330 g (固形分濃度 38%) をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が 0.6 μm になるように調整した炭酸カルシウムの分散液 A の 100 g (酸化ケイ素化合物 100 部に対し 10 部) をスリーワンモータで攪拌しながら温度 50 において添加した。その後、攪拌翼の周速を 10 m / 秒に調整し、硫酸 (濃度 20%) 82 g を 15 分間で添加して 1段目の中和を行った後、上記周速の状態で 90 まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸 193 g を 40 分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 1 に示す。

【0049】

合成例 9

水道水 233 g に 5% 硫酸ナトリウム水溶液 749 g を加えた後、市販の 3号ケイ酸ナトリウム水溶液 330 g (固形分濃度 38%) をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が 0.6 μm になるように調整した炭酸カルシウムの分散液 A の 100 g (酸化ケイ素化合物 100 部に対し 10 部) をスリーワンモータで攪拌しながら温度 55 において添加した。その後、攪拌翼の周速を 10 m / 秒に調整し、硫酸 (濃度 20%) 69 g を 15 分間で添加して 1段目の中和を行った後、上記周速の状態で 90 まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸 205 g を 40 分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 1 に示す。

【0050】

合成例 10

水道水 263 g に 5% 硫酸ナトリウム水溶液 754 g を加えた後、市販の 3号ケイ酸ナトリウム水溶液 330 g (固形分濃度 38%) をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が 0.6 μm になるように調整した炭酸カルシウムの分散液 C (TP - 222 HS 「立方状」、奥多摩工業製、固体分濃度 9.5% 、表中では「炭カル C」と表記する。) 100 g (酸化ケイ素化合物 100 部に対し 10 部) をスリーワンモータで攪拌しながら温度 50 において添加した。

その後、攪拌翼の周速を 10 m / 秒に調整し、硫酸 (濃度 20%) 74 g を 15 分間で添加して 1段目の中和を行った後、上記周速の状態で 90 まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸 200 g を 40 分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 2 に示す。

【0051】

合成例 11

コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が 0.6 μm になるように調整した炭酸カルシウムの分散液 D (TP - 123 CS 「針状」、奥多摩工業製、固体分濃度 9.5%)

10

20

30

40

50

5 %、表中では「炭カルD」と表記する。) 100 g (酸化ケイ素化合物100部に対し10部)をスリーワンモータで攪拌しながら温度50 °において添加した以外は合成例2と同様にして多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表2に示す。

【0052】

合成例12

コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が3.3 μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液E(カルライトSA「花飾り状」、白石工業製、固体分濃度9.5 %、表中では「炭カルE」と表記する。) 100 g (酸化ケイ素化合物100部に対し10部)をスリーワンモータで攪拌しながら温度50 °において添加した以外は合成例2と同様にして多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表2に示す。

【0053】

合成例13

コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が4.0 μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液F(PCM、白石工業製「紡錘状」、固体分濃度9.5 %、表中では「炭カルF」と表記する。) 100 g (酸化ケイ素化合物100部に対し10部)をスリーワンモータで攪拌しながら温度50 °において添加し、90 °に昇温した後に硫酸117 gを添加し、次いで、硫酸アルミニウム(表中では、「硫酸A1」と表記する。)水溶液(濃度20 %)58 gを添加した以外は合成例2と同様にして多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表2に示す。

【0056】

合成例16

コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が1.2 μmになるように調整した重質炭酸カルシウムの分散液I(FMT-90、ファイマテック製、固体分濃度9.5 %、表中では「炭カルI」と表記する。) 100 g (酸化ケイ素化合物100部に対し10部)をスリーワンモータで攪拌しながら温度50 °において添加した以外は合成例2と同様にして多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表2に示す。

【0058】

合成例18

水道水366 gに5 %硫酸ナトリウム水溶液743 gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330 g(固体分濃度38 %)をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6 μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの10 g(酸化ケイ素化合物100部に対し1部)をスリーワンモータで攪拌しながら温度40 °において添加した。その後、攪拌翼の周速を10 m / 秒に調整し、硫酸(濃度20 %)62 gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90 °まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸188 gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質

10

20

30

40

50

量割合を表2に示す。

【0059】

合成例19

水道水60gに5%硫酸ナトリウム水溶液434gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの300g（酸化ケイ素化合物100部に対し30部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度65において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）82gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸247gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
10

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表2に示す。

【0060】

合成例20

水道水353gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの0.8g（酸化ケイ素化合物100部に対し0.08部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）74gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸174gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
20

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表3に示す。

【0061】

合成例21

水道水66gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの317g（酸化ケイ素化合物100部に対し50部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）74gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸308gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
30

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表3に示す。
40

【0062】

合成例22

水道水176gに5%硫酸ナトリウム水溶液754gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液506g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの5g（酸化ケイ素化合物100部に対し0.5部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）57gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸192gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
50

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表3に示す。

【0063】

合成例23

水道水1375gに5%硫酸ナトリウム水溶液47gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの100g（酸化ケイ素化合物100部に対し10部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）92gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸183gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
10

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表3に示す。

【0064】

合成例24

水道水1383gに5%硫酸ナトリウム水溶液32gを加えた後、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの100g（酸化ケイ素化合物100部に対し10部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度50において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）99gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸176gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
20

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表3に示す。

合成例25

5%硫酸ナトリウム水溶液686gに、市販の3号ケイ酸ナトリウム水溶液330g（固体分濃度38%）をスリーワンモータで攪拌しながら添加した。さらに、コア粒子として、サンドグラインダにて平均粒子径が0.6μmになるように調整した炭酸カルシウムの分散液Aの100g（酸化ケイ素化合物100部に対し10部）をスリーワンモータで攪拌しながら温度65において添加した。その後、攪拌翼の周速を10m/sに調整し、硫酸（濃度20%）59gを15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で硫酸215gを40分かけて添加し、2段目の中和を行って多孔性填料スラリーを得た。
30

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表3に示す。
40

【0065】

合成例26

1段目の中和の後に90まで昇温してから、このままの温度で硫酸191gを40分かけて添加して、2段目の中和を行った以外は合成例1と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーのpH、電解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表4に示す。

【0066】

合成例 2 7

1段目の中和の後に 90 ℃まで昇温してから、このままの温度で硫酸 186 g を 40 分かけて添加して、2段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、电解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 4 に示す。

【0067】

合成例 2 8

1段目の中和の後に 90 ℃まで昇温してから、このままの温度で硫酸 179 g を 40 分かけて添加して、2段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、电解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 4 に示す。

【0068】

合成例 2 9

1段目の中和の後に 90 ℃まで昇温してから、このままの温度で硫酸 174 g を 40 分かけて添加して、2段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、电解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 4 に示す。

【0069】

合成例 3 0

1段目の中和の後に 90 ℃まで昇温してから、このままの温度で硫酸 171 g を 40 分かけて添加して、2段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、电解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 4 に示す。

【0070】

合成例 3 1

1段目の中和の後に 90 ℃まで昇温してから、このままの温度で硫酸 124 g、硫酸アルミニウム溶液 (20%) 58 g を 40 分かけて順次添加した以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、电解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 4 に示す。

【0071】

合成例 3 2

1段目の中和の後に 90 ℃まで昇温してから、このままの温度で硫酸 176 g を 40 分かけて添加して、2段目の中和を行った以外は合成例 1 と同様にして、多孔性填料スラリーを得た。

その際の全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量、多孔性填料スラリーの pH、电解質濃度、多孔性填料の平均粒子径および標準偏差、多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表 4 に示す。

多孔性填料スラリーはろ過・洗浄した後、水に再分散させた後、硫酸アルミニウム水溶液 9.5 g (濃度 20%) を添加、攪拌し、手抄き評価に用いた。また、硫酸アルミニウム水溶液添加後スラリーのろ過・洗浄後のケーキの一部を 105 ℃にて乾燥し、比表面積

10

20

30

40

50

および細孔径を測定し、また、蛍光X線分析装置によるコア粒子質量割合の測定に供した。多孔性填料の比表面積、細孔径、コア粒子の質量割合を表4に示す。

【0072】

上記合成例1～32の条件を表1～4にまとめた。

pHが6.6～7.8の合成例5, 13, 27～32の多孔性填料スラリーは、配管腐食性が低く、また、粘度が低く、取り扱い性に優れていた。

【0073】

【表1】

合成例No. <コア粒子>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
種類	炭力ルA	炭力ルA	炭力ルA	炭力ルA	炭力ルB	炭力ルA	炭力ルA	炭力ルA	炭力ルA
平均粒子径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
添加量(部)	10	10	10	10	0.15	40	0.8	28	10
＜合成＞									
反応温度(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	55
1段目の中和	硫酸								
2段目の中和	硫酸								
全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量 (中和率%)	119	111	98	100	144	101	131	111	111
最終pH	2.7	5.0	8.0	4.6	7.2	5.0	5.7	5.0	5.0
電解質濃度(g/L)	64.6	65.3	66.3	66.2	62.6	66.1	63.6	64.2	66.6
＜多孔性填料物性＞									
コア粒子質量割合(部)	1.0	4.0	7.5	0.14	34	0.7	25	9.0	9.0
比表面積(m ² /g)	96	91	82	48	178	55	147	185	22
細孔径(μm)	0.18	0.20	0.21	0.38	0.11	0.30	0.13	0.11	0.75
平均粒子径(μm)	18.0	17.5	17.0	14.0	24.0	16.8	20.5	20.0	18.2
粒子径の標準偏差	0.230	0.228	0.225	0.302	0.314	0.291	0.291	0.259	0.253
15%スラリーの粘度(mPa·s)	335	330	580	230	535	255	515	520	185
配管腐食性	2	3	5	3	5	3	3	3	3

【0074】

【表2】

合成例No.	10	11	12	13	16	18	19
＜コア粒子＞							
種類	炭カルC	炭カルD	炭カルE	炭カルF	炭カルI	炭カルA	炭カルA
平均粒子径(μm)	0.61	0.58	3.3	4.0	1.2	0.6	0.6
添加量(部)	10	10	10	10	10	1	30
＜合成＞							
反応温度(°C)	50	50	50	50	50	40	65
1段目の中和	硫酸						
2段目の中和	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸Al	硫酸	硫酸	硫酸
全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量 (中和率(%))	111	111	111	97	111	101	133
最終pH	5.0	5.0	5.0	7.5	5.0	5.0	5.9
電解質濃度(g/l)	65.3	65.3	65.3	65.3	65.3	65.4	68.3
＜多孔性填料物性＞							
コア粒子質量割合(部)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	0.9	26
比表面積(m ² /g)	92	91	87	52	91	70	145
細孔径(μm)	0.20	0.20	0.22	0.42	0.20	0.25	0.14
平均粒子径(μm)	17.4	17.5	18.5	18.8	17.9	8.5	43
粒子径の標準偏差	0.224	0.228	0.241	0.321	0.228	0.215	0.326
15%スラリーの粘度(mPa·s)	325	330	322	90	325	295	474
配管腐食性	3	3	3	5	3	3	4

【0075】

【表3】

合成例No.	20	21	22	23	24	25
<コア粒子>						
種類	炭カルA	炭カルA	炭カルA	炭カルA	炭カルA	炭カルA
平均粒子径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
添加量(部)	0.08	50	0.5	10	10	10
<合成>						
反応温度(°C)	50	50	50	50	50	65
1段目の中和	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸
2段目の中和	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸
全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量 (中和率(%))	100	155	101	111	111	111
最終pH	5.0	7.8	5.0	5.0	5.0	5.0
電解質濃度(g/L)	66.2	61.7	80.6	33.4	34.2	80.7
<多孔性填料物性>						
コア粒子質量割合(部)	0.07	45	0.4	8.6	8.5	8.5
比表面積(m ² /g)	32	197	15	245	190	22
細孔径(μm)	0.43	0.12	0.55	0.11	0.08	0.90
平均粒子径(μm)	14.1	27.0	10.3	21.2	26.7	12.9
粒子径の標準偏差	0.377	0.385	0.389	0.266	0.241	0.392
15%スラリーの粘度(mPa·s)	220	549	193	605	535	210
配管腐食性	3	5	3	3	3	3

10

20

【0076】

【表4】

合成例No.	26	27	28	29	30	31	32
<コア粒子>							
種類	炭力ルA						
平均粒子径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
添加量(部)	10	10	10	10	10	10	10
<合成>							
反応温度(°C)	50	50	50	50	50	50	50
1段目の中和	硫酸						
2段目の中和	硫酸						
全鉱酸および鉱酸の金属塩添加量 (中和率(%))	107	105	102	100	99	100	101
最終pH	6.2	6.6	7.0	7.4	7.8	6.6	7.1
電解質濃度(g/L)	65.4	65.3	65.3	64.9	69.5	65.3	65.3
<多孔性填料物性>							
コア粒子質量割合(部)	7.0	7.2	7.3	7.4	7.7	7.3	7.3
比表面積(m ² /g)	88	88	90	90	91	64	79
細孔径(μm)	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	0.26	0.22
平均粒子径(μm)	17.4	17.5	17.5	17.5	17.0	17.6	17.5
粒子径の標準偏差	0.225	0.225	0.225	0.225	0.223	0.227	0.226
15%スラリーの粘度(mPa·s)	330	330	340	349	358	105	235
配管耐食性	4	5	5	5	5	5	5

10

20

30

40

【0077】

製造例1

カナダ標準濾水度(CSF)が450mLある晒化学パルプ(BKP)スラリーに、合成例1で得られた多孔性填料を紙質量当たり7部になるよう添加し、さらに絶乾パルプ量100部当たり、澱粉1.0部、アルキルケンタンドイマー0.03部、及び硫酸バンドを0.5部、歩留向上剤0.02部(DR-1500、ハイモ社製)となるよう添加して紙料を調製した。その紙料を、角型手抄き装置を用いて目標坪量が風乾で70g/m²となるように抄造し、プレスにより脱水後、シンシードライヤーを用いて乾燥しシートを作製した。その後、線圧25kg/cmでキャレンダー処理を施して成紙を得た。

50

【0078】

製造例2～32

製造例1における合成例1で得られた多孔性填料を、表1～4に示すような合成例2～32で得られたものに各々変更したこと以外は、製造例1と同一条件で成紙を得た。

【0079】

各製造例の紙について、以下のように評価した。評価結果を表5～8に示す。

- ・米坪：J I S P 8124に基づいて測定した。
 - ・紙の緊度（密度）：J I S P 8118により測定した。
 - ・灰分：J I S P 8251に基づき525で灰化して測定した。
 - ・不透明度：J I S P 8149に従って測定した。
 - ・内部結合強度：J . T A P P I N o . 18 - 2に従い測定した。
 - ・表面強度（印刷強度）：R I 印刷機（明製作所製）にてオフセットインキT13を用いて印刷し、その際の紙の表面強度を評価した。10
- ：強度が高く、実用上問題なく、品質も優れている。
- ：強度が高く、実用上問題ない。
- ：強度がやや劣り、実用上問題ある。
- ×：強度が著しく劣り、実用上問題であり、品質も著しく劣っている。

【0080】

【表5】

製造例No. <紙質>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
多孔性填料(合成例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
米坪(g/cm ²)	71.2	71.1	72	71.4	71.3	71	72.1	71.6	71.9
紙厚(μm)	107	106	107	102	101	104	106	102	106
緊度(g/cm ³)	0.667	0.671	0.673	0.700	0.704	0.680	0.682	0.701	0.680
灰分(%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
不透明度(%)	85.70	85.66	85.62	86.80	84.61	86.54	85.12	84.49	87.39
内部結合強度(J/m ²)	549	544	541	485	487	520	521	505	503
表面強度	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
王研式平滑度(秒)	54	55	56	61	67	58	59	65	58

【0081】

10

20

30

40

【表6】

製造例No.	10	11	12	13	16	18	19
多孔性填料(合成例No.)	10	11	12	13	16	18	19
<紙質>							
米坪(g/cm ²)	72.4	71.4	70.9	71.1	71.9	71.6	72.1
紙厚(μm)	108	106	106	101	107	102	107
緊度(g/cm ³)	0.672	0.672	0.67	0.701	0.671	0.700	0.674
灰分(%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
不透明度(%)	85.71	85.73	85.89	87.42	85.55	85.71	84.67
内部結合強度(J/m ²)	542	522	550	482	544	489	487
表面強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
王研式平滑度(秒)	57	56	53	36	55	64	55

【0082】

【表7】

製造例No.	20	21	22	23	24	25
多孔性填料(合成例No.)	20	21	22	23	24	25
<紙質>						
米坪(g/cm ²)	71.6	70.8	71.3	71.8	72.3	71.4
紙厚(μm)	104	98	107	100	100	107
緊度(g/cm ³)	0.691	0.719	0.668	0.718	0.723	0.667
灰分(%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
不透明度(%)	86.92	84.37	87.62	83.17	84.39	87.43
内部結合強度(J/m ²)	367	395	263	529	521	533
表面強度	×	×	×	○	○	×
王研式平滑度(秒)	63	73	38	70	72	39

【0083】

【表8】

製造例No.	26	27	28	29	30	31	32
多孔性填料(合成例No.)	26	27	28	29	30	31	32
<紙質>							
米坪(g/cm ²)	71.2	71.9	72.0	71.2	71.4	71.2	71.3
紙厚(μm)	107	108	108	107	107	111	107
緊度(g/cm ³)	0.667	0.667	0.668	0.668	0.67	0.643	0.667
灰分(%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
不透明度(%)	95.66	85.67	85.68	85.68	85.65	87.22	86.11
内部結合強度(J/m ²)	550	552	551	551	555	550	550
表面強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
王研式平滑度(秒)	55	55	54	55	53	50	54

【0084】

コア粒子とコア粒子の周囲に配置された酸化ケイ素化合物とを含有し、特定の製法で製造され、特定の比表面積および細孔径を有する製造例1～19および製造例26～32の多孔性填料は、パルプスラリー調製時の剪断力およびプレス圧およびキャレンダー圧による潰れが防止されており、紙の嵩高化効果が高い上に、白紙での不透明度が高かった。また、適切な平均粒子径および狭い粒度分布を有するため、紙の表面強度および内部結合強度が高かった。

これに対し、コア粒子の質量割合が少ない製造例20の多孔性填料は、内部結合強度、表面強度で満足する結果が得られなかった。

コア粒子が40質量部を超える製造例21の多孔性填料は、嵩高化効果、内部結合強度、表面強度が不足していた。

比表面積が20m²/g未満の製造例22の多孔性填料は、内部結合強度、表面強度が不足していた。

10

20

30

40

50

比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超える製造例23の多孔性填料は、嵩高化効果が不足していました。

細孔径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の製造例24の多孔性填料は、嵩高化効果が不足していました。

細孔径が $0.80\text{ }\mu\text{m}$ を超える製造例25の多孔性填料は、表面強度が不足していました。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 学

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社 東雲研究センター内

(72)発明者 若狭 浩之

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社 東雲研究センター内

(72)発明者 岡田 比斗志

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社 東雲研究センター内

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特表平11-508639 (JP, A)

特開2005-281915 (JP, A)

特開2005-219945 (JP, A)

特開2003-212539 (JP, A)

特開2003-049389 (JP, A)

特開2007-091581 (JP, A)

特開2000-007320 (JP, A)

特開平09-156919 (JP, A)

特開平11-107189 (JP, A)

特開2003-020592 (JP, A)

特開昭60-072963 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00~17/00

D21H 17/67~17/69