(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2001 年9 月7 日 (07.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/64585 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01F 11/18, D21H 17/68, 19/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01614

(22) 国際出願日: 2001 年3 月2 日 (02.03.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-58272 2000 年3 月3 日 (03.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉄鉱業株式会社 (NITTETSU MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田辺克幸 (TANABE, Katsuyuki) [JP/JP]. 三嶌幸平 (MITSUHASHI, Kouhei) [JP/JP]; 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 渡邉順之(WATANABE, Toshiyuki); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目7番10号 グランドメゾン新宿御苑1005号室 渡邉特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, US.

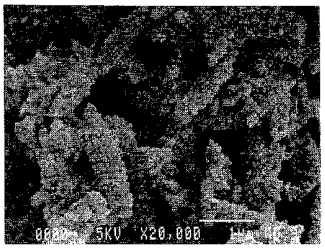
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: SILICA-CALCIUM CARBONATE COMPOSITE PARTICLE

(54) 発明の名称: シリカ－炭酸カルシウム複合粒子



(57) Abstract: Silica-calcium carbonate composite particles, characterized in that they are produced by a method wherein, in a carbonation step of forming calcium carbonate, typically a step of introducing a mixed gas of carbon dioxide and air into a calcium hydroxide slurry with stirring to carry out a carbonization reaction, a synthetic silica such as colloidal silica is added in a period after the start of the carbonization and before carbonization percentage reaches 95 %, the mixed gas is continuously introduced thereafter to continue the carbonization, and the carbonization is stopped when the pH of the slurry reaches 7; a paper having said particles filled therein; and the above method. Said composite particles have both of the characteristics inherent in a synthetic silica and in calcium carbonate, without detriment to the characteristics.

(57) 要約:

合成シリカと炭酸カルシウムの両者の特性を低減することなく併せ持つシリカ－炭酸カルシウム複合粒子、その粒子を内填した紙及びその粒子の製造方法である。

炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程、典型的には、水酸化カルシウムスラリーを撹拌しながら二酸化炭素と空気との混合ガスを導入して炭酸化反応を行う過程において、炭酸化開始後炭酸化率が９５％に達するまでに、コロイダルシリカ等の合成シリカを添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させることにより該複合粒子を製造する。

WO 01/64585 A1

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明　　細　　書

シリカ－炭酸カルシウム複合粒子

技術分野

この発明は、合成シリカの優れた特性と炭酸カルシウムの優れた特性とを併せ持つシリカ－炭酸カルシウム複合粒子、その粒子を内填及び／又は塗工した紙、並びにその粒子の製造方法に関する。より詳しくは、高比表面積、高ガス吸収能及び高吸油量等の優れた性能を有する合成シリカの特性を低減させることなく、炭酸カルシウム粒子表面にそのまま固定したことを特徴とする、新規な構造のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子、その粒子を内填及び／又は塗工した紙、並びにその粒子の製造方法に関する。

背景技術

本発明の複合粒子を形成する一方の成分である炭酸カルシウムについては、工業的に用いられているものには重質炭酸カルシウムと合成（軽質）炭酸カルシウムとがある。前者の重質炭酸カルシウムは、天然に産出する白色度の高い結晶質石灰石の微粉砕品であり、粉砕、分級という比較的簡易なプロセスで製造できる。その粒子は、物理的粉砕物に特有な不定形で粒度分布が広いものではあるが、高白色度や経済性を生かして、プラスチック、ゴム、樹脂、製紙用の填料や顔料として広く用いられている。

後者の合成炭酸カルシウムは、化学的に合成した炭酸カルシウムであり、軽質あるいは沈降性炭酸カルシウムとも呼ばれている。その製造方法には、水酸化カルシウムスラリーに二酸化炭素を導入し化学的に沈殿

させる炭酸ガス化合法、塩化カルシウムと炭酸ソーダとの反応を利用して沈殿させる塩化カルシウムソーダ法、水酸化カルシウムと炭酸ソーダとの反応を利用して沈殿させる石灰ソーダ法、水酸化カルシウムと炭酸水素カルシウムとの反応を利用して沈殿させる水処理法等が知られている。

合成炭酸カルシウムの製造方法には、前記したとおりの既知の方法があるが、国内では良質の石灰石原料が豊富に産出することから、炭酸ガス化合法によって製造されるケースがほとんどである。その合成炭酸カルシウムの製造においては、原料とする消石灰スラリー中のカルシウムの濃度、炭酸化反応を行う温度や炭酸化の速度等の製造条件を調節することによって、粒子形状、粒子径等をある範囲においてコントロールすることが可能である。

その形態としては、具体的には、コロイド状、立方体状、紡錘状、柱状等がよく知られており、それぞれで主たる用途も異なる。すなわち、コロイド状炭酸カルシウムは、粒子径が０．０４～０．０８μmのコロイド状粒子で、プラスチック、ゴム、塗料等の填料として用いられている。　立方体状炭酸カルシウムは、粒子径が０．１～０．２μmの立方体状粒子で、特に製紙用の顔料として優れている。

また、紡錘状炭酸カルシウムは、長径０．５～５．０μm、短径０．１～１．０μmの紡錘状粒子で、製紙用填料等として広く利用されている。柱状炭酸カルシウムは、長径１．０～２０μm、短径０．１～１．０μmの柱状粒子で、その用途としては製紙用の顔料、填料等が挙げられる。

この合成炭酸カルシウムは、前記したとおり製造工程が比較的簡易であり、経済性、物性的な安定性、粒子形状の多様性、高白色度等の優れた特徴を有しており、様々な工業的用途で使われている。

本発明の複合粒子を形成するもう一方の成分である合成シリカについて記載すると以下のとおりである。工業用シリカ系素材には、コロイダルシリカ、シリカゲル、無水シリカ、ホワイトカーボン等があり、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の優れた特性を活かして、幅広い分野で利用されている。

そのうちのコロイダルシリカは、ケイ酸化合物から不純物を除去して無水ケイ酸のゾルとし、ｐＨおよび濃度を調節し、ゾルを安定化させた球状、連鎖状、不定形等の形状を有する非晶質シリカであり、樹脂の加工性改良剤、ワックス、サイジング剤、ラテックスの品質改良剤、バインダー、印刷用紙の印刷適性向上剤あるいは金属表面処理剤等として用いられている。

また、シリカゲルは、ケイ酸ソーダを無機酸で分解することによって得られる含水ケイ酸であり、食品、医薬、繊維、ガスもしくは空気等の脱湿乾燥剤、触媒やその担体、ゴム充填剤、又は塗料やインキの増粘もしくは沈降防止剤等の用途で使用されている。無水シリカは、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるもので、塗料、インキ、樹脂、ゴム等の充填剤や補強剤等に利用されている。

このように工業用無機系素材の中でも、炭酸カルシウム及びシリカ系素材は、最も広く用いられている素材であるが、それぞれ優れた特性を有している反面、短所も持ち併せている。例えば、炭酸カルシウムは、ゴム用填料として用いた場合、表面が不活性でゴム分子に対して化学的にも物理的にも親和性が乏しいため、ゴム製品の補強効果に欠ける。

そして、製紙用、特に印刷紙用の顔料や填料として用いた場合、インキの吸収性が合成シリカよりも低いため、インキセット性、インキの裏抜け、印刷部の不透明性の点で支障をきたすことがある。しかも、酸に

対する抵抗性に乏しいことから、硫酸バンドを用いる酸性抄紙等、酸性物質との併用が困難である。

さらに、シリカ系素材は、製紙用顔料として用いた場合、塗工剤の粘度上昇の原因となることから、塗工剤中への高配合が難しい。なお、ゴム用填料としても、ゴム組成物の粘度が著しく高くなることが指摘されている。

また、コロイダルシリカは、溶液の温度、ｐＨ、電解質濃度等の変動や、長期保存、有機溶剤等に対する安定性の面で問題を生じることがある。さらに、炭酸カルシウム等と比較して高価であることも、製品中への高配合や大量使用の妨げとなっている。

そのようなことで、炭酸カルシウムに関しては、その欠点を解消あるいは低減すべく、炭酸カルシウムとシリカを複合化する技術やその用途に関する研究が古くから行われており、多くの提案がなされている。

例えば、特公昭６０－７２９６３号公報には、炭酸カルシウム粒子表面を無機酸によって活性化し、その表面にケイ酸あるいはケイ酸塩を反応させることによって生成されるＣａＳｉO_3を介してケイ酸あるいはケイ酸塩の被覆層が形成された複合改質顔料が提案されている。

また、特公平４－６３００７号公報には、炭酸カルシウム等の粉体と水和ケイ酸との混合物を粉砕するという物理的手法によって、インクの裏抜け防止性能を備えた紙の填料に好適な、炭酸カルシウム等の粉体と水和ケイ酸との特異な複合粉体の製造方法、特開平１１－１０７１８９号公報には、炭酸カルシウム等の微粒子をケイ酸アルカリ溶液中に分散させ、そこに特定の条件の下に鉱酸を添加することによって、水和ケイ酸粒子中に炭酸カルシウム等の微粒子が均一に複合化された複合粒子の製造方法が提案されている。

さらに、シリカと炭酸カルシウムの複合体等の用途としては、例えば

農薬用担体（特開昭６０－２２２４０２号公報）、感熱記録材料配合剤（特開昭６１－１１８２８７号公報）、インクジェット記録紙用顔料（特公平８－１０３８号公報）、ゴム等の補強用充填剤（特開平１１－２９３１９号公報）等が挙げられるが、そこには、前記した複合体と異なる製法あるいは構造のものが例示されいているものもある。

例えば、特開昭６０－２２２４０２号公報に記載の複合体は、Ｚｎ、Ｍｇ、Ａｌ等の金属を炭酸化反応時に共存させることにより、複合体中に該金属を共存させたものであり、特開昭６１－１１８２８７号公報の複合体は、ケイ酸ソーダと水酸化カルシウム等の水溶性カルシウム化合物とを炭酸化反応により共沈させたものであり、特公平８－１０３８号公報の複合体はケイ酸ソーダと塩化カルシウムとを反応させて得たケイ酸カルシウムを炭酸化反応により得たものである。

これらの技術は炭酸カルシウムの欠点を補いシリカの有する特性を生かすという点で、ある程度の効果を見ることができる。しかしながら、その複合体は、特開平４－６３００７号公報あるいは特開平１１－２９３１９号公報に開示の物理的手法によるものを除き、系内で炭酸カルシウムの表面にシリカを沈澱させシリカ膜を被覆しようとするもの、炭酸カルシウムとシリカとを共沈したもの、あるいはケイ酸カルシウムを形成しそれを更に炭酸化したものであり、いずれも系外よりシリカ微粒子を添加し炭酸カルシウム表面にシリカ微粒子を付着、固定したものではない。

解決課題

以上のとおりであるから、これまでの化学的手法による複合体の形成は、シリカ粒子をそのまま炭酸カルシウム粒子表面に固定したものではなく、その結果、シリカ微粒子の有する優れた特性をそのまま保有する

ことができず、その特性を限られた範囲でしか発揮させることができていない。

そのようなことで、本発明者らは、炭酸カルシウムの高機能化を目的に、合成シリカと炭酸カルシウムとの複合化について鋭意研究を重ね、その結果、開発したのが本発明である。

したがって、本発明は、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の優れた特性を有する合成シリカと炭酸カルシウムとの優れた特性を低減することのない新規なシリカ－炭酸カルシウム複合粒子、その粒子を内填及び又は塗工した紙、並びにその粒子の製造方法を提供することを解決すべき課題とするものである。

すなわち、本発明は、合成シリカと炭酸カルシウムの両者の優れた特性を併せもつ新規なシリカ－炭酸カルシウム複合粒子、その粒子を内填及び／又は塗工した紙、並びにその粒子の製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明は、新規なシリカ－炭酸カルシウム複合粒子、その粒子を内填及び／又は塗工した紙、並びにその粒子の製造方法を提供するものであり、その複合粒子は、炭酸化反応終了までに合成シリカ微粒子を添加し、炭酸カルシウムの表面に平均粒子径が１ｎｍ～１００ｎｍの範囲にある合成シリカ微粒子を付着させ固定したことを特徴とするものである。

また、その粒子を内填した紙は、填料の少なくとも一部を該複合粒子とした紙であり、該複合粒子を抄紙工程における紙料調製時にパルプや他の製紙用薬剤と混合し、その紙料を原料として抄紙することによって製造される。また、その粒子を塗工した紙は、塗工紙の塗工層中に含有

される顔料の少なくとも一部を該複合粒子とした紙であり、該複合粒子を塗工工程における塗工液調製時に、バインダーや他の顔料と共に混合し、その塗工液を原紙上に塗工することによって製造される。

そのシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることを特徴とするものである。

そして、本発明では、炭酸カルシウムの表面に合成シリカ微粒子を固定させたものであるから、その複合体は、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の合成シリカの特性と、炭酸カルシウムの特性とが低減されることはなく、本発明の複合体は、両者の優れた特性を併せ有するものである。

図面の簡単な説明

第１図は、実施例１で得られたシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真である（×２０，０００）。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に関し、発明を実施するための最良の形態を含めて詳述するが、本発明は、それらによって限定されるものではなく、請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子は、前記したとおり炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることにより製造されるものである。

本発明の複合粒子を構成する２成分のうちの第１の成分である炭酸カ

ルシウムについては、合成炭酸カルシウムが好ましいが、それに限られることはなく、表面部分を合成炭酸カルシウムとし、中心部分を重質炭酸カルシウムとしてもよい。その際には、大部分を重質炭酸カルシウムあるいは合成炭酸カルシウムのいずれとしてもよい。それらのことは目的とするシリカ－炭酸カルシウム複合粒子に要求される特性に応じて自由に選択できる。

特に炭酸カルシウムを合成炭酸カルシウムとせしめる場合には、それに様々の粒子形状や粒子径が知られていることから、目的とするシリカ－炭酸カルシウム複合粒子に要求される特性に応じて選択でき、本発明の課題の達成には好適である。中でも紡錘状炭酸カルシウムは常温付近での製造が可能で製造条件の制御が比較的安易であるばかりでなく、本発明において合成シリカの付着効率が最も優れる点で好適である。

本発明の複合粒子を構成するもう１つの成分である合成シリカについては、天然に産出したシリカではなく、何らかの化学反応により人為的に製造されたものであれば特に制限されることはなく使用可能であり、それには、コロイダルシリカ、シリカゲル、無水シリカ、ホワイトカーボン等がある。それらシリカは、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の優れた特性を活かして、幅広い分野で利用されているものである。

それら合成シリカのうち、コロイダルシリカは、ケイ酸化合物から不純物を除去して無水ケイ酸のゾルとし、ｐＨおよび濃度を調節し、ゾルを安定化させた球状、連鎖状、不定形等の形状を有する非晶質シリカであり、シリカゲルは、ケイ酸ソーダを無機酸で分解することによって得られる含水ケイ酸である。また、無水シリカは、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるものであり、ホワイトカーボンは有機ケイ素化合物

やケイ酸ナトリウムの分解によって得られる含水微粉ケイ酸である。

前記したとおり、本発明では、各種の合成シリカが制限されることなく、使用可能であり、合成シリカについては特に制限されることはないが、本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子を得るには、それに適切な合成シリカを選択する必要があり、一次粒子の平均径が１～１００ｎｍの範囲にある合成シリカを使用することが必要である。また炭酸カルシウムへの吸着力、固着力の点では種々のシリカ系素材のなかでもコロイダルシリカや無水シリカが最も好適である。いずれにしても製造するシリカ－炭酸カルシウム複合粒子に要求される特性に応じて選択する必要がある。

つぎに、本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法について詳述する。本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子は、炭酸カルシウムの形成工程のなかのカルシウムの炭酸化反応過程において、合成シリカを添加することによって製造される。カルシウム源としては、石灰石を焼成して製造した生石灰（酸化カルシウム）を水和させた消石灰（水酸化カルシウム）や、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等が使用できる。また、これらの炭酸化には上記の生石灰製造時の排ガス等の二酸化炭素含有ガスや二酸化炭素の純ガス、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カルシウム等の可溶性炭酸塩が利用できる。

合成シリカを添加する時期は、炭酸化反応前あるいは炭酸化反応開始から完了するまでの間であれば良く、より望ましくは炭酸化率が９５％までの間であり、特に合成炭酸カルシウムと複合化させる場合には、炭酸化反応過程で炭酸カルシウムの結晶核生成開始時以降で炭酸化率が９５％までの間であることが、合成シリカを炭酸カルシウム表面に強固にかつ効率よく付着、固定させる点で好適である。

ここにおける炭酸カルシウムの結晶核生成の開始は、炭酸ガス化合法

の場合には水酸化カルシウムスラリーの導電率を連続的に計測することで容易に知ることができる。例えば、コロイド状炭酸カルシウムでは、導電率の一次降下が上昇に転換した時点が炭酸カルシウムの結晶核生成の開始時に一致する（石膏と石灰、Ｎｏ．１９４，ｐｐ．３－１２，１９８１）。また、紡錘状炭酸カルシウムでも、炭酸化反応初期に弱い導電率の一次降下が確認できる。

炭酸ガス化合法以外の方法で製造する場合、例えば炭酸化反応に炭酸ナトリウム等の可溶性炭酸塩を使用する場合は、添加開始時から核の形成が始まるため、結晶核生成は炭酸化開始時に一致する。

また、ここでいう炭酸化率とは以下の式によって表される。

炭酸化率＝（炭酸化反応によって生成した炭酸カルシウム中のカルシウム重量÷反応系内に存在するカルシウムの総重量）×１００

合成シリカの添加量に関しては、特に制限はなくシリカ－炭酸カルシウム複合粒子に求められる合成シリカに由来する特性の度合いによって添加量は決定できるが、炭酸カルシウム１００ｇに対して０．０１ｇ以上であることが望ましい。０．０１ｇ未満であると、合成シリカの特性がほとんど発揮されず、生成物はカルシウム自体の性質とほとんど変わらないため、本発明の課題を達成できないことがある。上限についても特に制限はないが、炭酸カルシウムの比表面積により付着量には限界があるため、添加量が多すぎると遊離した合成シリカが増加することになる。この場合、経済的に不利になるばかりでなく、合成シリカの欠点が強調されることもある。

本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子を構成する炭酸カルシウムに重質炭酸カルシウムを用いることも前記したとおり可能であり、その場合には、重質炭酸カルシウムスラリー中に合成炭酸カルシウムを形成する場合と同様にカルシウム源を加えたのち炭酸源を導入し、炭酸化反

応を行うことが必要であり、その過程において合成シリカを添加することによって、シリカ－炭酸カルシウム複合粒子を得る。

合成シリカの添加時期は、炭酸化の反応前あるいは反応開始直後から完了するまでの間であれば良いが、望ましくは重質炭酸カルシウムスラリーに加えられた水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等のカルシウム源の炭酸化率が０～９５％の間であることが好適である。なお、ここでいう炭酸化率とは、以下の式によって表される。

炭酸化率＝（炭酸化反応によって生成した炭酸カルシウム中のカルシウム重量÷重質炭酸カルシウムスラリー中に加えられたカルシウム源中のカルシウム重量）×１００

また、合成シリカの添加量については、特に制限はなく、シリカ－炭酸カルシウム複合粒子に求められる合成シリカに由来する特性の度合いによって添加量は決定できるが、炭酸化が終了した時点における炭酸カルシウム１００ｇに対して０．０１ｇ以上がより望ましいことは合成炭酸カルシウムと同様である。以上の反応操作によって、炭酸カルシウム粒子表面に１～１００ｎｍの合成シリカが付着し固定された、本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子は製造できる。

さらに、本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、炭酸カルシウムの形成工程において合成シリカを添加するという新規でかつ簡便な手法で容易に実施することができる。

そして、このようにして得られたシリカ－炭酸カルシウム複合粒子は、炭酸カルシウムがもつ優れた特性のほかに、高吸油性、プラスチック、ゴム等との親和性、ガス吸着性、触媒作用等のシリカ固有の特性をも併せもつという特徴を有する。

したがって、本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子を、各種填料や顔料として用いた場合、印刷用紙の印刷適性の向上や、ゴム、プラス

チック等の強度向上といった効果が期待できる。

また、その複合粒子は、炭酸カルシウムへの耐酸性付与、炭酸カルシウム表面の多孔質化による担持体としての利用、またはシリカの触媒作用に基づくところの炭酸カルシウムの酸性物質、有害ガス等の吸着除去もしくはその除去能力の向上等、高機能性炭酸カルシウムとして幅広い分野において優れた性能が期待できる。

そして、本発明では、炭酸カルシウムの表面に合成シリカ微粒子を固定させたものであるから、その複合体は、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の合成シリカの特性と、炭酸カルシウムの特性とが低減されることはなく、本発明の複合体は、両者の優れた特性を併せ有するものである。

本発明におけるシリカ－炭酸カルシウム複合粒子は、前記したような優れた特性を有するものであり、該複合粒子を内填した紙や塗工した紙などの利用形態において、特に優れた性能を発揮するものである。

該複合粒子を内填した紙については、含有される填料の少なくとも一部を該複合粒子とした紙であり、該複合粒子を抄紙工程における紙料調製時にパルプや他の製紙用薬剤と混合し、その紙料を原料として抄紙することによって製造される。また、その粒子を塗工した紙は、塗工紙の塗工層中に含有される顔料の少なくとも一部を該複合粒子とした紙であり、該複合粒子を塗工工程における塗工液調製時に、バインダーや他の顔料と共に混合し、その塗工液を原紙上に塗工することによって製造される。これらシリカ－炭酸カルシウム複合粒子を内填又は塗工した紙は、該複合粒子の持つ高吸油性という特性によって、インク受理性優れるため、印刷部の裏抜け防止、印刷後の不透明度の向上に非常に効果的である。

そのシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることを特徴とするものである。

そして、本発明では、炭酸カルシウムの表面に合成シリカ微粒子を固定させたものであるから、その複合体は、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の合成シリカの特性と、炭酸カルシウムの特性とが低減されることはなく、本発明の複合体は、両者の優れた特性を併せ有するものである。

実施例及び比較例

次に、本発明の実施例及び比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例等によってなんら限定されるものではなく、請求の範囲の記載によって特定されるものであることは勿論である。

［実施例１］

温度３０℃に調節した濃度７．４重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり１．２リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が２０%に達した時点で、コロイダルシリカ（平均粒子径４５ｎｍ、球状）の２０重量%溶液３００ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり３０ｇ）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）での観察によると、長径２．０μｍ、短径０．４μｍの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒

子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の約９割がコロイダルシリカによって覆われており、シリカの単独粒子はわずかに認められる程度であった。それらのことは図１に示すとおりである。

［実施例２］

温度３０℃に調節した濃度７．３重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり１．２リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が８０%に達した時点で、コロイダルシリカ（平均粒子径４５ｎｍ、球状）の２０重量%溶液３００ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり３０ｇ）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、長径２．０μｍ、短径０．４μｍの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の約４割がコロイダルシリカによって覆われていたが、その周囲にはシリカの単独粒子も微量ながら観察された。

［実施例３］

３５℃に調節した濃度５．６重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、コロイダルシリカ（平均粒子径２０ｎｍ、球状）の２０重量%溶液１５０ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり２０ｇ）を添加した。続いてボンベから濃度１００容量%の二酸化炭素の純ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり０．３リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始し、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、長径１．５～２．０μ

m、短径０．３～０．４μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の全てがコロイダルシリカによって覆われており、シリカの単独粒子は認められなかった。

[実施例４]

７０℃に調節した濃度１１．１重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり０．３リットル毎分の速度で導入して炭酸化反応を開始した。炭酸化率が５０%に達した時点で、コロイダルシリカ（太さ１５ｎｍ、長径１００ｎｍの細長い形状）の２０重量%溶液７５ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり５ｇ）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、長径１．５～２．０μm、短径０．２μmの柱状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であった。また、柱状炭酸カルシウム表面の約５割がコロイダルシリカによって覆われており、シリカの単独粒子はわずかに存在するのみであった。

[実施例５]

１０℃に調節した濃度５．３重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、ボンベから濃度１００容量%の二酸化炭素の純ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり１．０リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が８０%に達した時点で、コロイダルシリカ（平均粒子径２０ｎｍ、球状）の２０重量%溶液３００ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり４２

g）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。このスラリーを６０℃まで加温し、さらに３日間６０℃を保持した。

得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、平均粒径が０．０８μmのコロイド状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であった。また、コロイダルシリカの単独粒子が周囲に認められるものの、コロイド状炭酸カルシウム表面の約４割はコロイダルシリカによって覆われていた。

[実施例６]

温度３０℃に調節した濃度７．5重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり１．２リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が２０%に達した時点で、無水シリカ（アエロジル２００、平均粒子径１２ｎｍ）の４重量%溶液１００ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり２ｇ）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、長径２．０μm、短径０．４μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面に無水シリカが付着し固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の約３割がコロイダルシリカによって覆われており、無水シリカの単独粒子は観察されなかった。

[実施例７]

濃度２０重量%の重質炭酸カルシウム（平均粒径５．１μm、比表面積１１，３００ｃｍ／ｇ）スラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、工業用消石灰５０ｇを添加し、スラリー温度を７０℃に調節した後、濃度２５

容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり０．１リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が４０%に達した時点で、コロイダルシリカ（平均粒子径２０ｎｍ）の２０重量%溶液２００ｇ（SiO_2重量に換算して、重質炭酸カルシウム１００ｇ当たり１０ｇ）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続し、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、重質炭酸カルシウム表面の約８割にコロイダルシリカ粒子が付着、固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であり、単独粒子のシリカ粒子が認められたが、その量は極僅かであった。水酸化カルシウムの炭酸化反応によって生成した炭酸化カルシウムは、粒径０．０４～０．０６μｍの新たな粒子を形成して、重質炭酸カルシウム表面に付着しているのが確認されたほか、反応終了後の重質炭酸カルシウム粒子の表面形状が、反応前の不規則な破片状の形状と比べて、比較的滑らかな形状に変化していたことから考察すると、重質炭酸カルシウム粒子表面にも晶出したと推定される。

[実施例８]

２５℃に調節した濃度５．０重量%の試薬塩化カルシウム溶液２．０ｋｇに、濃度１０重量%の試薬炭酸ナトリウム溶液を８．０ｍｌ／ｍｉｎの速度で滴下し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が１５%に達した時点で、コロイダルシリカ（短径１５ｎｍ、長径１００ｎｍの細長い形状）の２０重量%溶液１００ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり２２ｇ）を添加するとともに、引き続き炭酸ナトリウム溶液を滴下して炭酸化反応を継続させ、スラリーのｐＨが９に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物はＳＥＭでの観察によると、粒子径１０～２０μｍの

球状炭酸カルシウム粒子表面のほとんど全てにコロイダルシリカが付着し固定されたシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であり、シリカの単独粒子は観察されなかった。

[実施例９]

濃度２０重量%の重質炭酸カルシウム（平均粒径５．１μm、比表面積１１，３００cm／g）スラリー２．０kgに試薬塩化カルシウムを８０g加え、２５℃に調節した。このスラリーを撹拌しながら、試薬炭酸ナトリウムの１０重量%溶液を８．０ml／minの速度で滴下し炭酸化を開始した。炭酸化率が１０%に達した時点で、コロイダルシリカ（短径１５nm、長径１００nmの細長い形状）の２０重量%溶液１００g（SiO_2重量に換算して、重質炭酸カルシウム１００g当たり５g）を添加するとともに、引き続き炭酸ナトリウム溶液を滴下して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが９に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

得られた生成物は、SEMでの観察によると、粒子径０．２～２０μmの重質炭酸カルシウム表面の約７割にコロイダルシリカ粒子が付着、固定されているシリカ－炭酸カルシウム複合粒子であり、単独粒子のシリカ粒子が認められなかった。水酸化カルシウムの炭酸化反応によって生成した炭酸化カルシウムは、粒径０．０４～０．０６μmの新たな粒子を形成して、重質炭酸カルシウム表面に付着しているのが確認されたほか、反応終了後の重質炭酸カルシウム粒子の表面形状が、反応前の不規則な破片状の形状と比べて、比較的滑らかな形状に変化していたことから考察すると、重質炭酸カルシウム粒子表面にも晶出したと推定される。

[比較例１]

３０℃に調節した水酸化カルシウムの７．８重量%スラリー２．０k

ｇに、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり１．２リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が２０%に達した時点で、天然シリカである珪砂微粉末（平均粒子径が２．８μｍになるまで粉砕した天然の石英）を６３ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり３０ｇ）を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。得られた生成物をＳＥＭで観察すると、天然シリカは、長径２．０μｍ、短径０．４μｍの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面には全く見られず、独立した粒子を形成していた。

[比較例２]

３０℃に調節した濃度７．４重量%の水酸化カルシウムスラリー２．０ｋｇに、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム１００ｇ当たり１．２リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を行い、スラリーｐＨが７に達した時点で炭酸化反応を終了させた。この炭酸カルシウムスラリーを撹拌しながら、コロイダルシリカ（平均粒子径４５ｎｍ、球状）の２０重量%溶液３００ｇ（SiO_2重量に換算して、生成する炭酸カルシウム１００ｇ当たり３０ｇ）を添加し、再度、混合ガスを３０分間導入した。得られた生成物は、ＳＥＭでの観察によると、コロイダルシリカは、長径２．０μｍ、短径０．４μｍの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面には全く吸着せず、独立した粒子を形成していた。

[比較例３]

濃度２０重量%の重質炭酸カルシウム（平均粒径５．１μｍ、比表面積１１，３００ｃｍ／ｇ）スラリー２．０ｋｇを撹拌しながら、コロイダルシリカ（平均粒子径２０ｎｍ）の２０重量%溶液２００ｇ（SiO_2重

量に換算して、重質炭酸カルシウム１００ｇ当たり１０ｇ）を添加し、濃度２５容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを３０分間導入した。得られた生成物をＳＥＭで観察すると、コロイダルシリカは重質炭酸カルシウム粒子表面には全く吸着せず、全く別の粒子として観察された。

本発明の複合粒子は、前述したとおり優れた吸油性能を有するものであるが、そのことを実証するために実施例１で製造したシリカ－炭酸カルシウム複合粒子等を使用して吸油量測定試験を実施した。その結果は表１に示すとおりである。この試験結果から、本発明の複合粒子が、炭酸カルシウム単独粒子あるいは炭酸カルシウムとシリカとの混合物と対比すると、高吸油性能を示すことがわかる。なお、この吸油量測定試験は、「ＪＩＳＫ５１０１」に則って実施した。

[表１]

試　　料	吸油量(ml/100g)
実施例１の複合粒子	６５．０
炭酸カルシウムとシリカの混合物	５１．５
紡錘状炭酸カルシウム	４５．０

産業上の利用可能性

以上のとおり本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子は、炭酸カルシウム表面に平均粒子径１～１００ｎｍの合成シリカが付着し固定されているものであり、シリカの優れた特性と炭酸カルシウムの優れた特性の両方を有する。また、その製造方法は、炭酸カルシウムの炭酸化工程で合成シリカを添加するという新規でかつ簡便な手法であり、容易に実

施することができるものである。

そして、本発明のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子を、各種填料や顔料として用いた場合、印刷用紙の印刷適性の向上や、ゴム、プラスチック等の強度向上といった効果ばかりでなく、炭酸カルシウムへの耐酸性付与、炭酸カルシウム表面の多孔質化による担持体としての利用、又はシリカの触媒作用に基づくところの炭酸カルシウムの酸性物質、有害ガスの吸着除去もしくはその除去能力の向上等、高機能性炭酸カルシウムとして幅広い分野において優れた性能が期待できる。

請　求　の　範　囲

１．炭酸化反応終了までに合成シリカ微粒子を添加し、炭酸カルシウムの表面に平均粒子径が１ｎｍ～１００ｎｍの範囲にある合成シリカ微粒子を付着させ固定したことを特徴とするシリカ－炭酸カルシウム複合粒子。

２．炭酸カルシウムが化学的沈澱反応により生成した合成炭酸カルシウムであることを特徴とする請求の範囲１に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子。

３．炭酸カルシウムが紡錘状炭酸カルシウムであることを特徴とする請求の範囲１に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子。

４．炭酸カルシウム表面に固定したシリカがコロイダルシリカ微粒子及び／又は無水シリカ微粒子であることを特徴とする請求の範囲１、２または３に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子。

５．請求の範囲１ないし４のいずれか１に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子を内填及び／又は塗工した紙。

６．炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることを特徴とするシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

７．合成シリカの添加時期が、炭酸化反応過程において、炭酸化率が９５％に達するまでであることを特徴とする請求の範囲６に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

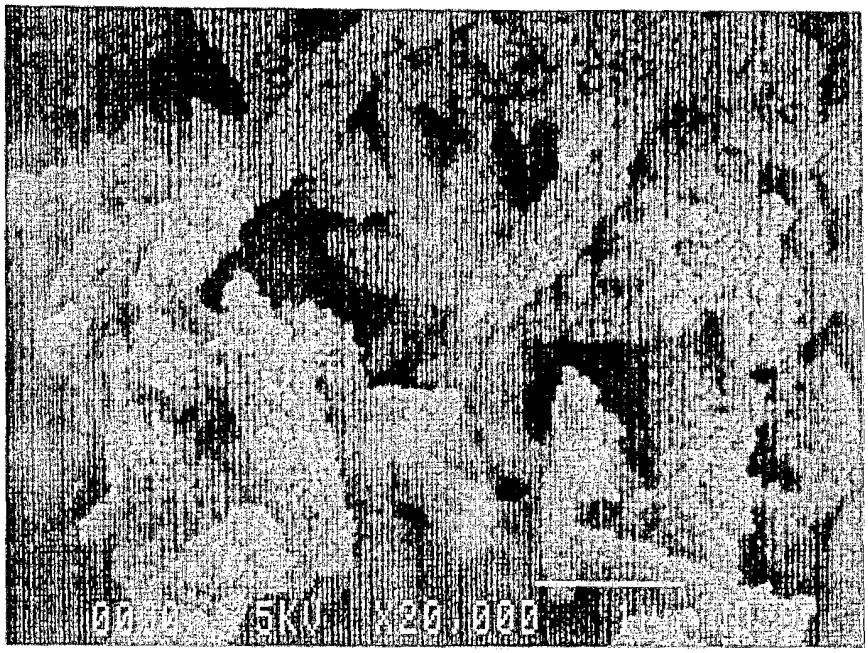
８．合成シリカの添加時期が、炭酸化反応過程において、炭酸カルシウムの結晶核生成後から炭酸化率が９５％の間であることを特徴とする請求の範囲６に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

９．炭酸カルシウムが紡錘状炭酸カルシウムであることを特徴とする請

求の範囲６、７又は８に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

10. 炭酸化過程で添加する合成シリカが、コロイダルシリカ及び／又は無水シリカであることを特徴とする請求の範囲６ないし９のいずれか１に記載のシリカ－炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/01614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01F11/18, D21H17/68, D21H19/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C01F11/18, D21H17/68, D21H19/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1969-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLILE,WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 3373134, A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 March, 1968 (12.03.68), Column 1, lines 15 to 34; Claims; example; Fig. 1 & FR, 1458935, A & DE, 1301407, A & DE, 1592972, A & JP, 42-22543, B1 & JP, 43-25147, B1	1-10
X	JP, 58-115022, A (Toyo Denka Kogyo K.K.), 08 July, 1983 (08.07.83), Claims (Family: none)	1-10
X Y	JP, 44-14699, B1 (Farbenfabriken Bayer AG), 30 June, 1969 (30.06.69), Claims; example 1 (Family: none)	1-4,6-10 5
X	JP, 44-5330, B1 (Toa Gosei Chem. Ind. Co., Ltd.), 05 March, 1969 (05.03.69), page 1, left column, lines 1 to 15; Claims (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 May, 2001 (25.05.01)	05 June, 2001 (05.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/01614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 43-3487, B1 (Farbenfabriken Bayer AG), 08 February, 1968 (08.02.68), Claims; example 5 (Family: none)	1-4,6-10 5
Y	US, 5397619, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95), example 1 & JP, 6-72017, A & EP, 582466, A1	5

国際調査報告	国際出願番号　PCT／JP01／01614

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C01F11／18, D21H17／68, D21H19／40

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7] C01F11／18, D21H17／68, D21H19／40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1969-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAS ONLILE、WPI／L

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	US, 3373134, A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) 12.3月.1968 (12.03.68) 第1欄第15行-第34行, 特許請求の範囲, 実施例, 図1 & FR, 1458935, A & DE, 1301407, A & DE, 1592972, A & JP, 42-22543, B1 & JP, 43-25147, B1	1-10
X	JP, 58-115022, A (東洋電化工業株式会社) 8.7月.1983 (08.07.83) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
X Y	JP, 44-14699, B1 (ファルベンファブリケン・バイエル・アクチェンゲゼルシャフト) 30.6月.1969 (30.06.69) 特許請求の範囲, 例1 (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
25.05.01	05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	4G	9439
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	安齋　美佐子 電話番号　03－3581－1101　内線　3416		

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０１６１４

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP, 44-5330, B1 (東亜合成化学工業株式会社) 5.3月.1969 (05.03.69) 第１頁左欄第1行-15行, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
X Y	JP, 43-3487, B1 (ファルベンファブリケン・バイエル・アクチェンゲゼルシャフト) 8.2月.1968 (08.02.68) 特許請求の範囲, 例5 (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5
Y	US, 5397619, A (Nippon Paper Industries Co. Ltd.) 14.3月.1995 (14.03.95) 実施例１　& JP, 6-72017, A &　EP, 582466, A1	5