

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3627816号

(P3627816)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO 1 F 11/18
// CO 9 C 1/02
D 2 1 H 19/38

CO 1 F 11/18 Z
CO 1 F 11/18 G
CO 9 C 1/02
D 2 1 H 19/38

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-518052
(86) (22) 出願日 平成9年10月14日(1997.10.14)
(65) 公表番号 特表2001-501905(P2001-501905A)
(43) 公表日 平成13年2月13日(2001.2.13)
(86) 国際出願番号 PCT/FI1997/000627
(87) 国際公開番号 W01998/016471
(87) 国際公開日 平成10年4月23日(1998.4.23)
審査請求日 平成14年1月18日(2002.1.18)
(31) 優先権主張番号 964130
(32) 優先日 平成8年10月14日(1996.10.14)
(33) 優先権主張国 フィンランド(FI)
(31) 優先権主張番号 964247
(32) 優先日 平成8年10月22日(1996.10.22)
(33) 優先権主張国 フィンランド(FI)

(73) 特許権者
エフピー—ピグメント オサケ ユキチュ
ア
フィンランド国 O 2 1 7 O エスポー
アーヴェンティアー 4 アー 2 1—2 2
(74) 代理人
弁理士 越場 隆
(72) 発明者
ヴァルティネン, ペンティ
フィンランド国 3 7 8 0 0 トイハラ
ティー—リンハ 3 8 アー

審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 沈降炭酸カルシウムとその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒度が40～200nmである球形の炭酸カルシウム粒子が多数互いに結合した多核の球形をした凝集塊の形をしており、この凝集塊の大きさは0.1～10μmであり、球形の炭酸カルシウム粒子の寸法の偏差が10%以下であることを特徴とする沈降炭酸カルシウム粒子。

【請求項 2】

炭酸カルシウム粒子の粒度が40～120nmである請求項 1 に記載の粒子。

【請求項 3】

pHが6.5～9.5の懸濁液の形をした請求項 1 または 2 に記載の粒子。

【発明の詳細な説明】

本発明は請求項 1 の前文に記載の沈降 (precipitated) 炭酸カルシウム (PCC) に関するものである。

本発明はさらに、請求項 4 の前文に記載の上記沈降性炭酸カルシウムの製造方法に関するものである。

近年、特に1990年以降、紙およびプラスチック用の充填材およびコーティング材料として沈降性炭酸カルシウムに大きな関心が寄せられている。沈降炭酸カルシウム (PCC) は多辺紙 (many-sided paper) 用の充填材およびコーティング顔料として有用であることが分かって以来、それに関する特許が多数出願されている。すなわち、PCCによって優れた乳白度および白色度が与えられ、老化による酸性紙の脆化および黄変が防止される。

PCCの主として方解石、あられ石およびバテライトで存在する。方解石は主として立方体

であり、パテライトは非晶質および球形であり、あられ石は長方形または針状で、基本的な結晶形をしている。中間結晶形も知られており、ロゼットおよび／またはスカルノヘドロ形結晶とよばれている。これらはバラの花に形状が似ている。

紙用の充填材およびコーティング剤としては微粉碎されたPCCが適している。その製造は種々の文献に記載されている。例えば、国際公開第W096/23728号には、苛性化反応を用いて主として球形の粒径が0.2～0.4マイクロメートルである微細なPCC粒子を製造する方法が記載されている。米国特許第4,367,207号には、反応媒体の温度を18℃以下に維持することによってPCC材料を製造する方法が記載されている。

助剤を用いることによって細分割された結晶および／または凝集塊を得ようとする試みも行われている。

10

製紙分野では結晶凝集によってPCCの保持を改善することができる。米国特許公開番号第5,332,564号には石灰消化用の水に少量の砂糖を添加することによって微細な顔料を得る方法が記載されている。結晶化を防止するために砂糖を使用することはコンクリートの製造分野で知られている。

製紙分野でのPCCの一つの問題点は、抄紙機循環水のような酸性条件下（炭酸より強い酸が常に存在する）ではPCCが反応性に富み、分解し易いことにある。この問題を解決するために、PCC粒子を例えばリン酸および／またはその誘導体と所定温度で反応させることが知られている。これに関する発明は例えば米国特許第4,219,590号および第4,927,618号に記載されている。微かく割れた粒子はフィルタの孔を閉塞しいため、濾過が難しくなるという別の問題もある。

20

本発明の目的は、従来の上記問題点を克服した全く新しいタイプのPCCを得ることである。

既に述べたように、国際特許W096/23728号に記載された方法によって粒度がほぼ同じ微細なPCC粒子を得ることができるが、本発明者は、驚くべきことに、これらの粒子を互いに結合させて多核凝集塊（polynuclear agglomerates）またはブドウの房（botryoidal bunches）構造を規則的に形成することができ、それによって反応懸濁液からの分離が極めて容易になるということを発見した。

本発明の凝集塊は球形であり、互いに結合した複数の球形の炭酸カルシウム粒子を含んでおり、その粒度は約40～400nm、典型的には約40～100nmである。本発明の沈降炭酸カルシウム粒子は粒子のZ電位を－1～－20mVの値に調節することによって多核凝集塊またはブドウの房状凝集塊にすることができる。例えば、苛性化で得られた（アルカリ性）スラリーの場合には、箱型フィルタでの粒子スラリーのpHを6.5～9.5、好ましくは7.5～9.3に調節することによって得られる。このスラリーは、スラリーに加わる周速差が50～200m/秒となるように衝撃ミキサーで攪拌するのが有利である。スラリーは炭酸化で得られた生成物のpHを適当なpH値に調節することで形成できる。

30

本発明の炭酸カルシウムの特徴は請求項1の特徴部分に記載されている。

本発明の製造方法の特徴は請求項4の特徴部分に記載されている。

本発明には多くの利点がある。すなわち、既に述べたように、凝結体または凝集塊（ブドウの房）状をした炭酸カルシウムは従来の微細結晶に比べて懸濁液からの濾過分離が容易になり、安価にできる。さらに、本発明の房構造は内部反射面が多く、それによって顔料や充填剤の乳白度が向上する。ここで、ポリスチレンの小さな気泡ビーズは粒子内部に微小反射面を有するので、紙用塗料として従来から提案されてきたことが思い出される。（か焼）カオリンおよび構造顔料はこれと同じ現象を利用している。構造顔料はその表面に別の粒度の同じ材料または異種材料が取り付けられた顔料である。このようにして光の拡散反射を高めることによって反射面に光線が衝突する機会を多くすることができる。本発明で得られる炭酸カルシウムクラスターは上記の内部反射面を多数有し、この内部反射面は化学薬品をほとんど使用せずに得られる。凝集塊はファンデルワールス力によって結合互いになっている。この生成物は薬品を全く使用していないため、紙のコーティング材料および充填材としての使用に極めて適している。得られた紙は例えばスーパーカレンダーにかけることによって柔軟に変形することができる。

40

50

以下、添付図面を参照して本発明を詳細に説明する。

図1はPCCスラリーのゼータ電位と粒度をpHの関数で表したものである。

図2は炭酸化で形成されるブドウの房構造の生成メカニズムを示す図。

図3はPCCクラスターによる酸化チタンの被覆状態を示す図。

図4a～4cは18個のPCC粒子から成るクラスター構造の基本構造を示す図で、図4aの各粒子は独立した液体ブリッジによって結合され、図4bの各粒子はブリッジネットによって結合され、図4cの粒子間には液体が充填された毛細管状の隙間が残っている。

図5はPCC粒子で構成される房構造の電子顕微鏡写真。

以下、沈降炭酸カルシウムの製造法を参照して本発明の理論を説明する。

本発明の目的は70%程度までの高い固体含有率および高い粘度値（約200cP）の状態で各粒子が互いに分離した状態にある例えば炭酸カルシウムを含む固体混合物（分散液）を得ることにある。この目的のためにはさらに、粒子間の引力および反発力を制御し、粒子間の毛細管力も無くす。粒子間引力はファンデルワールス力で表され、この力は粒子間の距離が縮小し、粒径が減少するにつれて増加する。0.1μmの粒径でのファンデルワールス力は約1,000,000N/mm²である。粒径が大きくなるとファンデルワールス力は急速に減少し、粒径が100μmのときは約1,000N/mm²にすぎない。粒子間反発力は粒子のイオン電場と媒質との電圧差Z（すなわちゼータ電位）で表される。同じ符号の粒子の電場は互いに反発力を生じ、毛細管力は粒子間の隙間から空気を追い出す。

粒子表面を改質する添加剤を用いない場合には、pH値に対するZ電位の依存性が容易に観測できる。このことは添付の図1からも明らかである。この図ではゼータ電位値を黒い三角形で示し、PCC粒子の粒度を白い三角形で示してある。

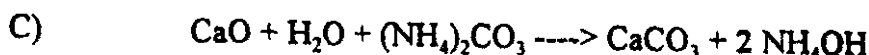
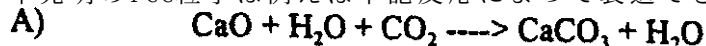
炭酸カルシウムの場合、PCCのゼータ電位はpHの関数であり、-25～-1mVの範囲で変動する。ゼータ電位の最低値（約-1～-5mV）はpH8.2～8.4にあり、従って、粒子間の距離を増加する力も最低値になる。

本発明では、直径が<0.1μmの粒子を生成させ、PCC粒子を含む分散液のpHを6.5～9.5の範囲の値に調節してゼータ電位を最小化することによって沈降炭酸カルシウム粒子がファンデルワールス力の影響が及ぶ領域内にくるようにする。

図1から分かるように、pHが8～10.5のときにPCCの粒度は0.5～0.75μm（500～750nm）になる。pH値がこの範囲を超えると、PCCの粒度はpH11で約1.75μm（1,750nm）まで急激に増加した後、約100～200nmまで減少し、それより高いpH値では粒度は約50nmまでさらに減少する。

以下では400～750nmの粒子を凝集塊とよび、1,750nmの粒子はフロックとよび、約100～約200nmの粒度の粒子を強い凝集塊とよび、さらに約50nm（40～100nm）の粒子を凝結体とよぶ。本発明で得られる新規生成物の典型的な粒径は約50nmで、これはナノ凝結体とよぶことができる。この凝結体はpHを調節することによってさらに結合でき、例えばpHを6.5～9.5の値に調節することによって100～1,000nmのさらに大きな凝集塊を形成することができる。

本発明のPCC粒子は例えば下記反応によって製造できる：



形成条件は炭酸塩形成反応で得られる生成物（PCCスラリー）のpH値で異なる。

炭酸化／苛性化反応は高エネルギー強度を与える衝撃ミキサー（衝撃ミキサーは国際特許第W096/23728号に記載されている）で実施するのが好ましい。すなわち、例えば気相中で水酸化カルシウムを含む液体ミストを1,000kW/m³以上のエネルギー強度を持つ乱流の二酸化炭素ガスと混合することによって炭酸化を実施する。この反応ではガス、液体および固体粒子が強力な乱流および高エネルギー強度下で互いに同時に反応する。ガス流は液体および粒子を吸収して乱流三相混合物を形成する。この方法では三相が同時に存在するので

10

20

30

40

50

「三相」法ともよばれる。

炭酸化（反応A）では酸化カルシウムを水および二酸化炭素と一緒に強力な混合領域中に導入することによってその表面層を水和し、水和によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を得る。それと同時に、この $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は直ちに炭酸塩化される。この反応で得られた炭酸カルシウムは品質が均質である。炭酸化あるいは苛性化によって石灰粒子の表面には微細なPCC粒子が生じる。しかし、乱流、衝撃エネルギーおよびミキサーにより発生する熱のために、この粒子は酸化カルシウムまたは水酸化カルシウム粒子の表面から離れる。離れた粒子はミキサー流体中では独立して存在せず、各一次粒子は急速に結合して約10~30個、典型的には約15~20個の粒子から成る大きな粒子凝結体またはクラスターを形成する。この凝結体は約500~600個の凝結体が結合した凝集塊またはブドウの房構造を生成する。これら房構造の大きさは約100~1,000nm、例えば約500nmである。これは強度がかなり高く、反応器の乱流に耐えることができる。これより大きくてゆるい凝集塊（フロック）が成長すると、乱流が減少する。粒子のZ電位が可能な限り小さくなるような値にpHを調節することによってこれら凝集塊を形成することができる。

ナノ凝結体およびナノ凝集塊の発生メカニズムは添付の図2にも示してある。

この粒子は他の顔料、例えばカオリン、白亜、タルカムまたは二酸化チタン等を被覆するのに使用することもできる。この被覆は、被覆すべき例えば水性スラリー状の顔料を酸化カルシウムおよび二酸化炭素と一緒に本発明の装置に装入し、必要であれば炭酸または他の酸（例えばリン酸）を用いてpHを適切な値に調節することによって実施できる（図3参照）。

本発明の別の実施態様では、処理済み粒子を既に形成された（形成過程中にはない）10~50nmの微細なPCC粒子で被覆する。この場合、添加した顔料が十分に高い乾燥固形分を含む水性スラリー状の場合には、粒子はまだ沈降していない（発生していない）PCC粒子で例えばカオリン表面上を均一に被覆する。すなわち、粒子は発生後に上記表面と結合する。この違いは例えば電子顕微鏡写真で容易に確認できる。

炭酸化工程で発生した炭酸カルシウム粒子はその発生時間が短過ぎるため通常の結晶化ができないため結晶質ではない。この粒子はいわゆるパテライト（vaterite）すなわち非晶質炭酸カルシウムに分類される。このように非晶質で且つ完全な球形のボール形状で、しかも極めて正確に同一な粒度分布をしているということは、各球体の表面エネルギーが同じであることを意味する。そのため、この粒子は結晶化、溶解に対して安定であり、熱力学的にさらに安定した新しい形態に再結晶する。

苛性化工程（反応B）も比較的高い乾燥固形分で実施できる。苛性化度が低いという問題は本発明では形成した灰汁から結晶化によって未苛性化ソーダを除去し、それを工程の開始地点へ戻すことで解決できる。反応Bでは炭酸ナトリウムの代わりに炭酸カリウム、その他のアルカリ金属炭酸塩を用いることができる。

本発明では苛性化法を実施する場合に以下の操作を行う。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合物と Na_2CO_3 溶液とを例えば後で説明する衝撃ミキサー（W096/23728号を参照）を用いて均質に混合する。これによって主として拡散領域内で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子の周りに Ca^{2+} イオン霧が形成される。溶液中では Na_2CO_3 は Na^+ および CO_3^{2-} イオンとして存在する。 Ca^{2+} は CO_3^{2-} と結合して CaCO_3 分子を形成し、この分子は $8\text{H}_2\text{O}$ 分子と結合し、ゲル状になる。さらに CaCO_3 分子同士が結合して種結晶を形成し、水が排出され、混合物が可塑性化し始める。この時点での温度が42℃以下であれば、種結晶は方解石状であり、温度が42℃を超えていれば種結晶はあられ石状である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を取り囲む霧中に微小なナノ結晶性 CaCO_3 球体が大量に発生する。この成長および組織化（organization）は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の大部分が消費されるまで続く。球形粒子は組織化されていない（unorganized）構造の CaCO_3 ナノ結晶塊として得られる。この状態は主として炭酸化を示す図2に対応する。

あられ石結晶の比重は2.71で、方解石結晶のそれは2.93である。 CaCO_3 ナノ結晶塊は組織化されていない構造の種結晶を含み、その比重は組織化された構造結晶の比重より小さいはずである。すなわち、この比重は、42℃を超える温度では2.71より小さく、42℃を下回る温度では2.93より大きい。

10

20

30

40

50

PCCの製造で得られた炭酸カルシウム結晶または粒子の懸濁液のpHを6.5～9.5、好ましくは7.5～9.3、特に好ましくは7.9～9.2に調節することによって、Z電位を-1～-20mV、好ましくは約-1～-5mV、さらに好ましくは-1～-3mVまで減少させることができる。例えば高分子電解質等の適当な添加剤や分散助剤を上記懸濁液に添加することによっても同じ結果を達成することができる。添加剤や分散助剤の例としてはポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミドおよびリグノスルホネートが挙げられる。これらの助剤は結晶のZ電位がその最小値すなわち-1～-20mVの範囲にくるようにpHを変える。この理由から、pH値は分散助剤を添加した後に調節するのが有利である。助剤を使用した場合の有利なpH値は典型的には6～10である。

pH値の調節はPCCの製造時に直接実施でき、例えばPCCスラリーを反応器から取り出す時に実施できるが、濾過時に実施するのが有利である。 10

得られた多核球体を、それらが完全な結晶を形成する「臨界粒度」に達する前に強力な乱流によって互いに分離する。分離した各球体は均質な混合物を形成する。この混合物の質量／表面積比は全ての球体について同じであり、これによって球体同士の相互作用が終わり、球体はその粒度および形状を保持することができる。従って、pH値を設定した後（または添加剤を添加した後）に、衝撃ミキサーを用いて懸濁液を混合して混合物に50～200m/秒の周速を加えることによって、形成されたPCCクラスターの成形が強力な乱流によって行われる。懸濁液中に形成される危険のある大きなフロックや凝集塊（図1、pHの右側）を小さな多核PCC凝集塊に碎解することができる。こうした小さな凝集塊は英語で多核PCC、略してMHPCCとよぶのが適している。 20

乱流振幅に関するKolmogorovの理論によれば、乱流環境における有効乱流直径等の長さは次の式で表される：

$$L \sim (n/\exp 3E) \exp (1/4),$$

（ここで、 n = 動粘度、 L = 乱流直径）

上記式から、 L は乱流直径とみなされる距離で、乱流によって発生する剪断力は直径より小さい物体または部品を破壊または変形することはできないことは明らかである。 L は局部混合効果 E (kW/m^3) の $1/4$ 乗に反比例する。従って、形成される多核クラスターの直径はこれに比例し且つpHの関数である：

$$D_{my} \sim F [F(pH), L]$$

（ここで、 D_{my} は多核クラスターの全直径） 30

図4は上記の凝集塊の電子顕微鏡写真である。図からわかるように、凝集塊はブドウ状をしており、PCCナノ粒子（典型的には約4,000～8,000個）を含んでいる。これらナノ粒子はファンデルワールス力によって互いに結合し、その粒度は40～400nm、好適には40～200nm、好ましくは約40～120nmである。凝集塊の大きさは約0.1～10 μm 、典型的には約0.2～9 μm である。凝集塊を形成する粒子はほぼ球形で、粒度が等しく、偏差が10%以下であるのが好ましい。また、凝集塊自体も球形またはほぼ球形である。これら凝集塊は添加剤の作用ではなく、ファンデルワールス力によって互いに保持されているため、弾性がある。従って、バルク状または紙の表面上で紙の仕上げに際して所望の形状に容易に変形することができる。さらに、開放されたチャンネル網を含んでいる。その形成については図4で検討する。 40

「球形」という用語は電子顕微鏡写真で認められる構造（粒子およびクラスター）について使用する。すなわち、この構造の形状に最も近い一定の三次元幾何学形状が球形である。

本発明の有利な実施態様では、互いに結合した粒子を箱型フィルタ中で適切な酸を含む洗浄水（例えば二酸化炭素を洗浄水に溶解させる）で洗浄することによってフィルタケーキのpH値を好ましくは 8.4 ± 0.5 まで減少させ、Z電位を-1～-2mVに低下させて、粒子同士がファンデルワールス力によって結合するようにする。二酸化炭素はフィルタケーキのpH値を下げると同時に、濾過側の圧力を低下させる。フィルタケーキ内部にガスを発生させ、放出したガスが粒子間にある液体を排除するようにすることもできる。このことはランダムに充填された凝集塊における飽和状態を示す図4から明らかであろう。右側の図（ 50

図4c)は洗浄前の状態を表している。ここでは充填された粒子間の毛細管状の隙間が液体によって充填されている。二酸化炭素を含む洗浄液で洗浄し、二酸化炭素を放出することによって粒子間の隙間から液体を除去でき(図4b)、それによって最終的には独立した液体ブリッジが残り、多孔性構造(図4a)が得られる。

粒子の連続的なマットが形成される。濾過後、強力な乱流を有するミキサーで凝集塊を処理する。乱流強度に応じて、凝集塊は球形になり、その直径は乱流強度に依存する。このように、箱型フィルタの内容物をあけ、強力な乱流を加えると、本発明の一定な凝集塊が得られる。

箱型フィルタ中で凝集塊を製造する場合の固形分量は、粒子間の相互距離が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを前提としている。本発明では、PCCスラリーの固形分を約40~90%、好ましくは約50~60%に調節し、しかも、上記のようにpH値を7.5~9.5、好ましくは約7.9~9.2に調節するために、二酸化炭素ガスを溶解させた洗浄水をフィルタに導入することによって、ブドウ状の凝集塊構造が得られることが分かっている。その結果、各粒子は互いに結合している。

本発明では形成されるMHPCC粒子の粒度は剪断力とZ電位との比を用いて効果的に制御できることがわかっている。すなわち、Z電位を低下させ、周速差を小さくすることによって同じ粒度が得られ、また、Z電位を一定に維持し、周速差を小さくすることによってより大きな粒度を得ることができる。

本発明で凝集塊の碎解のため(および炭酸化および苛性化の実施にのため)に使用する装置は回転する外周上に(衝突後に)力を生じさせる円板状の衝突表面を備え、この力によって液体および懸濁液は内側混合リングの羽根から、外側の同心状混合リングの羽根へ向けて遠心力方向に流れ、一つの羽根から次の羽根に移動する際に混合物には比較的強い力が加わる。この力は一連の羽根リング間の回転速度および/または方向差に起因する。本発明で使用する装置では液体およびスラリーの供給は両者を装置から除去する流量より小さい流量で実施する。この装置では上記円板は放射状か、回転方向に向けてやや傾斜している。衝撃ミキサーにより固形分と固体衝突面とが衝突して均質な混合および剪断が得られる機会は、確率として計算すると、他のタイプのミキサーに比較してはるかに均質である。典型的には、材料流量の95%以上が最大衝撃エネルギーのほぼ100%を受け、最大衝撃エネルギーの60%以下を受けるのは材料のわずか5~10%でしる。混合の乱流強度に対応するこの差は全てのミキサーの中で溶解機式のいわゆる高剪断ミキサーに比べても何倍も大きい。これらの理由から、衝撃ミキサーによる凝結体およびブロックの再碎解は従来のミキサーとは対照的にほぼ完全に実施される。

PCCの製造工程で得られた懸濁液はアルカリ度が高いため、実際には、この懸濁液のpHは中和で調節する。一般には中和のために酸を用いる。例えば硫酸、硝酸および塩酸のような鉱酸等の各種無機酸を使用することができる。リン酸が有利であることがわかっている。また、ギ酸、酢酸およびプロピオン酸あるいはスルホン酸等の有機酸を使用してもよい。

しかし、本発明のもので形成された分離した微細PCC粒子は二酸化炭素を用いて中和するのが好ましい。これは二酸化炭素ガスをフィルタ直前の洗浄水中に導入して箱型フィルタ中で有利に実施される。鉱酸(例えば、リン酸)をフィルタ中に添加することもできる。

凝集塊をリン酸で表面処理することによって凝集塊上にリン酸カルシウム層を形成できることがわかっている。ミキサー乱流の作用によってリン酸カルシウム分子は表面の所にいる。

本発明は以下の実施例によってさらに明瞭に理解できよう。

実施例 1

平均粒度が $0.1\mu\text{m}$ の沈降PCCを CO_2 ガスで飽和した洗浄水を用いて箱型(box)フィルタで二酸化炭素で処理して、初期pH値10.5を8.2へ調節した。このpHで安定化された固形分が50%のスラリーを強力ミキサー(碎解機型)にかける。このミキサーの周速は49m/秒程度、互いに反対方向に回転するリング同士の周速差は96m/秒程度にした。互いに反対方向に回転するミキサーリング間の距離は、 0.005m であった。装置内での滞留時間はリング

10

20

30

40

50

間でわずかく0.1秒にすぎなかった。温度は室温すなわち約20℃であった。

MHPCC粒子の粘度（B型粘度計を用いて測定）は1,000cPの初期値（PCC:0.1ミクロン）から200cPに減少したが、固形分はいずれも50%であった。また、生成されたMHPCCの平均粒度は0.8～1.2ミクロンであった。

濾過速度および洗浄水の浸透速度の透過速度で計算した濾過性は上記の処理なしでフィルタークを通した時に比べて二倍から三倍になった。

平均直径が0.8～1.2ミクロンのMHPCC粒子が得られた個々の構成粒子の直径は約0.1ミクロンであった。

リン酸で中和した環境ではMHPCC粒子の核ではなく、その表面にリン酸カルシウムの薄い層を同時に形成した。これは、MHPCCを二酸化炭素より強い希釈された酸、例えば酢酸で処理したときに認められた。酢酸は例えば製紙機械の循環水ならびに同様の水に常に存在する。

10

実施例 2

希釈したリン酸で処理することによってpHを8.2に調節してMHPCCを形成し、得られたMHPCCをpHが4.8の製紙機械の循環水と接触させた。反応時間は2時間とし、混合物は温度35℃で軽く攪拌した。

生成物を乾燥し、その重量を初期重量と比較した。重量が約6～7%減少していることがわかった。生成物の粒度および形状を電子顕微鏡で観測したが、変化はなかった。

上記の実験データから、生成物は内部で腐食され、初期のものより大きな空洞が形成されているという結論を出すことができた。この事実は、顔料の乳白度を変える特徴に明らかな改善効果をもたらすものである。

20

【図 3】

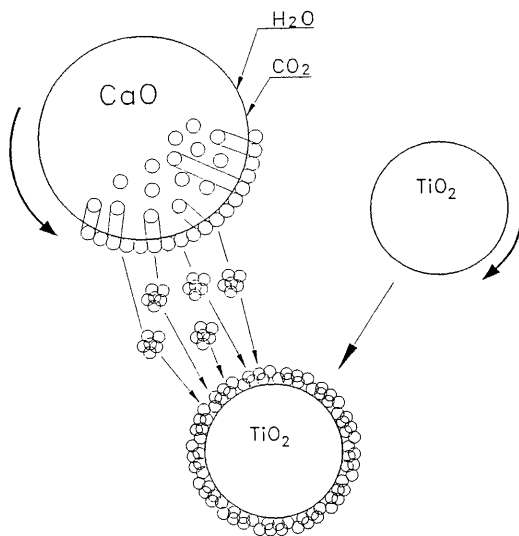
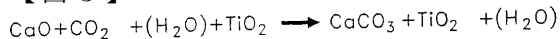


Fig. 3

【図 1】

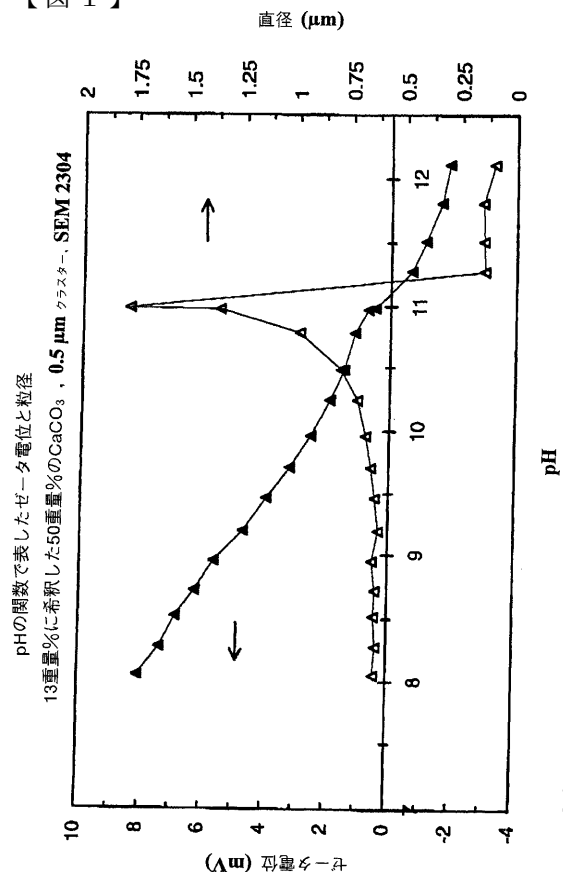


Fig. 1

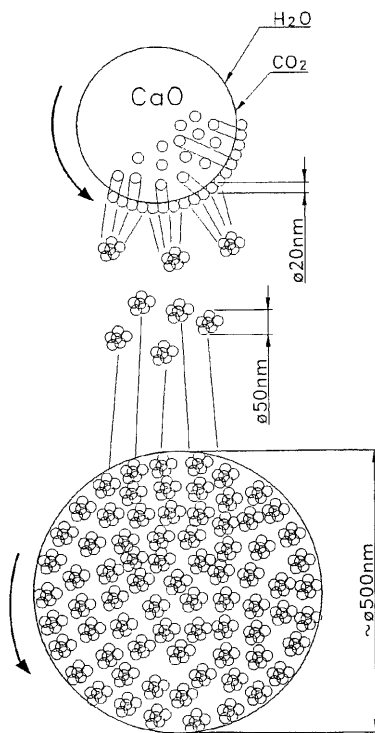
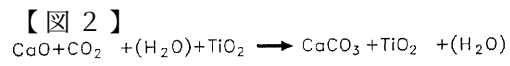


Fig. 2

【図 4】

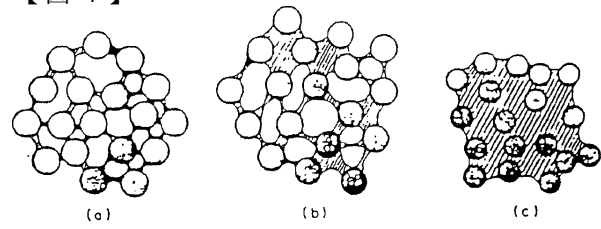


Fig. 4

【図 5】

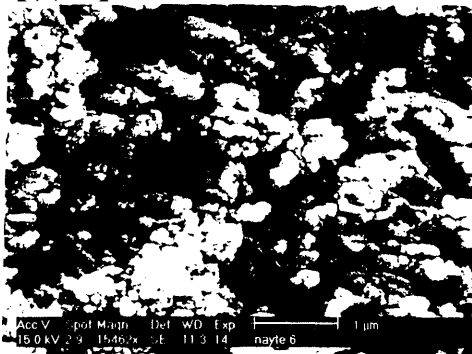


Fig. 5

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 973633
(32)優先日 平成9年9月8日(1997.9.8)
(33)優先権主張国 フィンランド(FI)

早期審査対象出願

- (56)参考文献 特開平03-014696 (JP, A)
特開昭57-123822 (JP, A)
特開平04-305012 (JP, A)
国際公開第96/023728 (WO, A1)
特表2000-506205 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01F 11/18
C09C 1/02
D21H 19/38