



(21)申請案號：104110635

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : *D04H1/413 (2012.01)*
*D21H23/04 (2006.01)**D21H17/70 (2006.01)*

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-071680

2014/03/31 日本

2014-073570

2014/03/31 日本

2014-073629

(71)申請人：日本製紙股份有限公司 (日本) NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：福岡萌 FUKUOKA, MOE (JP)；中谷徹 NAKATANI, TORU (JP)；後藤至誠 GOTO, SHISEI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：32 共 66 頁

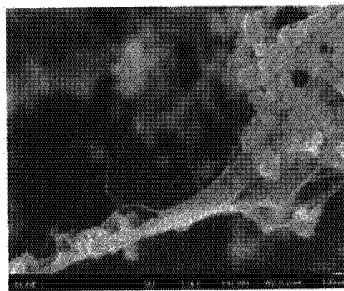
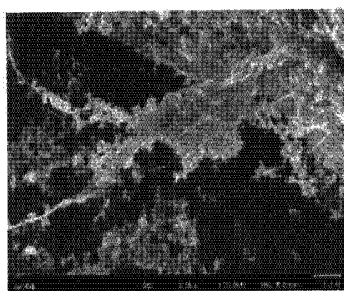
(54)名稱

碳酸鈣微粒子與纖維之複合體、以及其製造方法

(57)摘要

本發明之課題為提供一種製造平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣粒子與纖維之複合體的技術。本發明之解決手段為藉由於反應容器內一邊噴射液體一邊於包含纖維之溶液中合成碳酸鈣，而能夠有效率地合成平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣微粒子與纖維之複合體。

第 4 圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

碳酸鈣微粒子與纖維之複合體、以及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於碳酸鈣微粒子與纖維之複合體以及其製造方法。尤其，本發明係關於一種平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣微粒子會附著於纖維表面之複合體及其製造方法。

【先前技術】

[0002] 一般而言，碳酸鈣係可大致區分為「天然碳酸鈣」與「合成碳酸鈣」（輕質碳酸鈣），該「天然碳酸鈣」係將天然的石灰石或風化貝殼等作為原料進行物理性粉碎分級而製造；該「合成碳酸鈣」係將石灰石作為原料進行化學性反應而製造。而，作為合成碳酸鈣之合成法係已知有碳酸氣體法、石灰・鹼法、鹼法，一般而言石灰・鹼法及鹼法係可一部分利用於特殊的用途中，但工業性的碳酸鈣之合成係藉由碳酸氣體法來進行。

[0003] 藉由碳酸氣體法所進行之碳酸鈣的合成係藉由使生石灰與碳酸氣體進行反應而進行，一般而言，具有於生石灰 CaO 中添加水而得到消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的熟化（slaking）步驟，以及將碳酸氣體 CO_2 吹入消石灰中而得

到碳酸鈣 CaCO_3 的碳酸化步驟。目前，提案有各種藉由對碳酸鈣之合成步驟，尤其是碳酸化步驟的反應條件進行控制，來控制作為生成物之碳酸鈣的粒子形狀或粒徑等之技術。

[0004] 又，針對使碳酸鈣析出於紙漿等之纖維上的技術亦有各種提案。專利文獻 1 係記載有：將結晶質之碳酸鈣機械性結合於纖維上的複合體。又，於專利文獻 2 中係記載有：在紙漿懸浮液中藉由碳酸氣體法使碳酸鈣析出，藉此而製造紙漿與碳酸鈣之複合體的技術。於專利文獻 3 中係記載有：於纖維中添加紙與作為紙板用之多量的填料而使廢紙纖維之白色度與清淨度提昇的方法，其係將廢紙漿之漿體送至氣體-液體接觸裝置，讓紙漿逆流地在鹼金屬鹽之漿體流動的方向上於接觸領域中接觸並且輸送適當的反應性氣體與沉降性填料進行混雜，藉此而使填料附著於纖維表面的技術。

[0005] 進而，於專利文獻 4、5 中係揭示出：在形成纖維網（濕紙）的步驟中使碳酸鈣析出，藉此而製造有效率地吸附有碳酸鈣之纖維網的技術。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0006]

〔專利文獻 1〕日本特開平 06-158585 號公報

〔專利文獻 2〕美國專利第 5679220 號

〔專利文獻 3〕美國專利第 5665205 號

〔專利文獻 4〕日本特表 2013-521417 號公報

〔專利文獻 5〕美國專利公開第 2011/0000633 號

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0007] 本發明之課題係提供一種碳酸鈣微粒子與纖維之複合體、以及該有效率之製造技術。

[0008] 一般而言，碳酸鈣係若其之一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ ，尤其是縮小至未滿 200nm ，則凝聚力強而變得難以在分散狀態下進行乾燥，又，濃縮亦有困難。因此，即使在液體中將碳酸鈣微粒子進行合成，其處理亦不容易，而難以在各種的用途中加以活用。

〔用以解決課題之手段〕

[0009] 本發明者針對上述課題進行了努力探討的結果，發現藉由在纖維之存在下合成碳酸鈣微粒子，而形成一次粒徑小的碳酸鈣微粒子與纖維安定的複合體，因而完成本發明。尤其，依據本發明，藉由在反應容器內一邊噴射液體一邊在纖維之存在下合成碳酸鈣，而可有效率地製造一次粒徑小的碳酸鈣與纖維之複合體。藉由本發明所得之碳酸鈣微粒子與纖維之複合體係附著於纖維之碳酸鈣微粒子的形狀極為均勻，而能夠賦予纖維獨特的特性。進而，由於附著於纖維，因此可進行脫水、乾燥而成為處理為容易的形態。

[0010] 亦即，本發明雖不受限制於此，但包含以下之發明。

(1) 一種平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣粒子與纖維之複合體的製造方法，其係包含於反應容器內一邊噴射液體一邊於包含纖維的溶液中合成碳酸鈣的步驟。

(2) 如(1)之製造方法，其中碳酸鈣粒子之平均一次粒徑為 300nm 以下。

(3) 如(1)或(2)之製造方法，其係在空穴氣泡(cavitation bubble)之存在下，使消石灰之水性懸浮液與包含二氧化碳之氣體進行反應。

(4) 如(1)～(3)中任一項之製造方法，其係藉由於反應容器內噴射液體而產生空穴氣泡。

(5) 如(1)～(4)中任一項之製造方法，其中，前述纖維為化學纖維、再生纖維或天然纖維。

(6) 如(1)～(4)中任一項之製造方法，其中，前述纖維為紙漿纖維。

(7) 如(1)～(6)中任一項之製造方法，其係藉由於反應容器內噴射消石灰之水性懸浮液而產生空穴氣泡。

(8) 如(1)～(7)中任一項之製造方法，其係使用從前述反應容器循環後的反應液作為消石灰之水性懸浮液。

(9) 如(1)～(8)中任一項之製造方法，其係進一步包含將複合體改質的步驟。

(10) 一種複合體，其係平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣粒子與纖維之複合體。

(11) 如 (10) 之複合體，其中碳酸鈣粒子之平均一次粒徑為 200nm 以下。

(12) 如 (10) 或 (11) 之複合體，其中，前述纖維為化學纖維、再生纖維或天然纖維。

(13) 如 (10) 或 (11) 之複合體，其中，前述纖維為紙漿纖維。

(14) 如 (10) ~ (13) 中任一項之複合體，其中，前述碳酸鈣粒子與前述纖維之重量比為 $5:95 \sim 95:5$ 。

(15) 如 (10) ~ (14) 中任一項之複合體，其係被改質者。

(16) 一種製品，其係包含如 (10) ~ (15) 中任一項之複合體。

(17) 如 (10) ~ (15) 中任一項之製品，其中，前述製品為薄片。

(18) 如 (10) ~ (15) 中任一項之製品，其中，前述製品係摻合有前述複合體作為內添填料的紙。

(19) 如 (10) ~ (15) 中任一項之製品，其中，前述製品係顏料塗佈有前述複合體之塗工紙。

(20) 如 (10) ~ (15) 中任一項之製品，其中，前述製品係將前述複合體與樹脂混合而成的樹脂混合物。

〔發明效果〕

[0011] 依據本發明，藉由於反應容器內一邊噴射液體一邊在纖維之存在下合成碳酸鈣，而能夠有效率地製造平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣微粒子與纖維之複合體。又，若使所得到的平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣微粒子與纖維之複合體薄片化，則可得到灰分之良率為高的薄片。

[0012] 藉由於反應容器內一邊噴射液體一邊合成碳酸鈣而能夠以短時間合成碳酸鈣微粒子與纖維之複合體的理由之細節係不明確，本發明雖不侷限於以下的推測，但可如下述般地考量。亦即，可推測到藉由液體之噴射來提昇碳酸氣體之溶解/微分散的效率，並將反應活性化化的結果，可有效率地製造碳酸鈣微粒子，進而為了使纖維發揮作為碳酸鈣之載體的功能而使碳酸鈣微粒子析出於纖維表面，而可得到具備有獨特的特性之複合體。又，可推測到能夠得到藉由使吸附於纖維表面及浸透至內部的鈣離子與碳酸氣體連結而強固地支撐於纖維的複合體。

【圖式簡單說明】

[0013]

〔第 1 圖〕第 1 圖係顯示本發明之實施例所使用的反應裝置之概略圖。

〔第 2 圖〕第 2 圖係實驗 1 所使用之使表面微纖維化的闊葉樹紙漿纖維（CV 處理紙漿）之電子顯微鏡照片（倍率：200 倍）。

〔第 3 圖〕第 3 圖係實驗 1 所使用的纖維素奈米纖維之電子顯微鏡照片（倍率：200 倍）。

〔第 4 圖〕第 4 圖係實驗 1 所合成的碳酸鈣微粒子與纖維（CV 處理紙漿）之複合體之電子顯微鏡照片（倍率：左 10000 倍、右 50000 倍）。

〔第 5 圖〕第 5 圖係實驗 1 所合成的碳酸鈣微粒子與纖維（纖維素奈米纖維：CNF）之複合體之電子顯微鏡照片（倍率：左 10000 倍、右 50000 倍）。

〔第 6 圖〕第 6 圖係實驗 1 所合成的碳酸鈣微粒子與纖維（TMP）之複合體之電子顯微鏡照片（倍率：2000 倍）。

〔第 7 圖〕第 7 圖係實驗 1 所合成的碳酸鈣微粒子與纖維（經 CV 處理的麻紙漿）之複合體之電子顯微鏡照片（倍率：2000 倍）。

〔第 8 圖〕第 8 圖係實驗 1 所合成的碳酸鈣微粒子與纖維之複合體（在無 CV 下進行合成）之電子顯微鏡照片（倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍）。

〔第 9 圖〕第 9 圖係實驗 2 之薄片 # 1 之剖面照片（倍率：左 500 倍、右 5000 倍）。

〔第 10 圖〕第 10 圖係實驗 2 之薄片 # 4 之表面照片（倍率：從左起 100 倍、3000 倍、50000 倍）。

〔第 11 圖〕第 11 圖係實驗 2 之薄片 # 5 之表面照片（倍率：從左起 100 倍、3000 倍、50000 倍）。

〔第 12 圖〕第 12 圖係實驗 2 之薄片 # 6 之剖面照片

（倍率：左 500 倍、右 5000 倍）。

〔第 13 圖〕第 13 圖係實驗 2 之薄片 # 7 之剖面圖
（倍率：從左起 1000 倍、5000 倍、10000 倍）。

〔第 14 圖〕第 14 圖係實驗 2 之薄片 # 8 之剖面圖
（倍率：從左起 1000 倍、5000 倍、10000 倍）。

〔第 15 圖〕第 15 圖係實驗 3-1（樣品 C0）之電子顯
微鏡照片（倍率：2000 倍）。

〔第 16 圖〕第 16 圖係實驗 3-2（樣品 C1）之電子顯
微鏡照片（倍率：從左起 1000 倍，5000 倍，10000
倍）。

〔第 17 圖〕第 17 圖係實驗 3-3（樣品 C2）之電子顯
微鏡照片（倍率：50000 倍）。

〔第 18 圖〕第 18 圖係實驗 3-4（樣品 C3）之電子顯
微鏡照片（倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000
倍）。

〔第 19 圖〕第 19 圖係實驗 3-5（樣品 C4）之電子顯
微鏡照片（倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000
倍）。

〔第 20 圖〕第 20 圖係實驗 3 所使用的雙流體噴嘴之
示意圖。

〔第 21 圖〕第 21 圖係顯示實驗 3 所使用的反應裝置
之概略圖。

〔第 22 圖〕第 22 圖係實驗 3-6（樣品 C5）之電子顯
微鏡照片（倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000

倍)。

〔第 23 圖〕第 23 圖係實驗 3-7 (樣品 C6) 之電子顯微鏡照片 (倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍)。

〔第 24 圖〕第 24 圖係實驗 3-8 (樣品 C7) 之電子顯微鏡照片 (倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍)。

〔第 25 圖〕第 25 圖係實驗 3-9 (樣品 C8) 之電子顯微鏡照片 (倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍)。

〔第 26 圖〕第 26 圖係實驗 3-11 (樣品 C10) 之電子顯微鏡照片 (倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍)。

〔第 27 圖〕第 27 圖係實驗 3-12 (樣品 C11) 之電子顯微鏡照片 (倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍)。

〔第 28 圖〕第 28 圖係實驗 3-13 (樣品 C12) 之電子顯微鏡照片 (倍率：從左起 2000 倍、10000 倍、50000 倍)。

〔第 29 圖〕第 29 圖係由 C11 所製造的複合體薄片之電子顯微鏡照片 (實驗 5-1, 倍率：500 倍)。

〔第 30 圖〕第 30 圖係由 C12 所製造的複合體薄片之電子顯微鏡照片 (實驗 5-1, 倍率：500 倍)。

〔第 31 圖〕第 31 圖係由 C6 所製造的複合體薄片之

剖面照片（實驗 5-3，倍率：左起 500 倍、5000 倍）。

〔第 32 圖〕第 32 圖係由 C8 所製造的複合體薄片之剖面照片（實驗 5-3，倍率：左起 500 倍、5000 倍）。

【實施方式】

[0014]

於本發明中，係藉由於反應容器內一邊噴射液體一邊於含有纖維之溶液中合成碳酸鈣，而製造碳酸鈣微粒子與纖維之複合體。

[0015]

碳酸鈣

依據本發明，可有效率地製造平均粒徑小的碳酸鈣與纖維之複合體。雖構成本發明之複合體的碳酸鈣微粒子之平均一次粒徑係未滿 $1\mu\text{m}$ ，但可使用平均一次粒徑為未滿 500nm 之碳酸鈣或平均一次粒徑為 300nm 以下之碳酸鈣，平均粒徑為 200nm 以下之碳酸鈣，進而 100nm 以下之碳酸鈣。又，碳酸鈣微粒子之平均一次粒徑亦可設為 10nm 以上。

[0016] 又，藉由本發明所得到的碳酸鈣亦有取得微細的一次粒子凝聚後的二次粒子之形態的狀況，可藉由熟成步驟來生成因應於用途的二次粒子，亦可藉由粉碎將凝聚塊予以細小化。作為粉碎的方法係可列舉：球磨機、砂粒磨床研磨機（Sand grinder mill）、衝擊磨機、高壓均質機、低壓均質機、DYNO-MILL（臥式砂磨機）、超音

波研磨機、神田粉碎機（Kanda grinder）、磨碎機、石臼型研磨機、振動研磨機、銑刀研磨機、噴射磨機、粉碎機、打漿機、短軸擠出機、雙軸擠出機、超音波攪拌機、家庭用榨汁機等。

[0017] 藉由本發明所得到的複合體係可以各種的形狀進行使用，例如，可製成粉體、錠、模具、水性懸浮液、糊料、薄片、其他的形狀來使用。又，亦可將複合體作為主成分來與其他的材料一起製成模具或粒子、錠等之成形體。針對在進行乾燥而製成粉體的情況中之乾燥機雖亦無特別限制，但較佳可使用例如：氣流乾燥機、帶式乾燥機、噴霧乾燥機等。

[0018] 藉由本發明所得到的複合體係可用於各種的用途中，例如，可廣泛地使用於紙、纖維、纖維素系複合材料、過濾器材料、塗料、塑膠或其他的樹脂、橡膠、彈性體、陶瓷、玻璃、輪胎、建築材料（瀝青、石棉、水泥、板材、混凝土、磚、瓷磚、層板、纖維板等）、各種載體（觸媒載體、醫藥載體、農藥載體、微生物載體等）、吸附劑（雜質去除、消臭、除濕等）、防皺劑、黏土、研磨材、改質劑、補修材、隔熱材、防濕材、撥水材、耐水材、遮光材、密封劑、遮蔽材、防蟲劑、接著劑、油墨、化妝料、醫用材料、膏狀材料等之所有用途中。又，可用於前述用途中之各種填充劑、塗覆劑等。其中，本發明之複合體係容易適用於製紙用途中，可列舉例如：印刷用紙、報紙、噴墨用紙、PPC 用紙、牛皮紙、優

質紙、塗料紙、微塗工紙、包裝紙、薄紙、彩色優質紙（coloured fine paper）、玻璃粉紙、複寫紙、標籤用紙、感熱紙、各種花式紙、水溶性紙、剝離紙、工程用紙、壁紙用原紙、不燃紙、難燃紙、層合板原紙、電池用間隔物、緩衝紙、描圖紙、含浸紙、ODP 用紙、建材用紙、化妝材用紙、信封用紙、膠帶用紙、熱交換用紙、化學纖維紙、殺菌紙、耐水紙、耐油紙、耐熱紙、光觸媒紙、化妝紙（吸油紙等）、各種衛生紙（衛生紙、面紙、擦拭紙、尿布、生理用品等）、香菸用紙、板紙（襯套、中芯原紙、白板紙等）、紙板原紙、口杯原紙、烘烤用紙、研磨紙、合成紙等。亦即，依據本發明，由於可得到一次粒徑為小且粒度分布窄的碳酸鈣微粒子與纖維之複合體，因此可發揮與具有超過 $1\mu\text{m}$ 的粒徑之以往的製紙用碳酸鈣不同之特性。進而，與在僅將一次粒徑小的碳酸鈣摻合於纖維中之情況不同，不僅使碳酸鈣容易製成良率佳的薄片，亦可得到不凝聚而均勻分散的薄片。此時，由電子顯微鏡觀察的結果可明瞭碳酸鈣不僅定著於纖維的外表面/內腔（lumen）之內側，亦生成於微纖維之內側。

[0019] 又，在使用藉由本發明所得到的碳酸鈣複合體時，一般而言係可併用被稱為無機填料或有機填料之粒子或各種纖維。例如，作為無機填料係可列舉：碳酸鈣（輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣）、碳酸鎂、碳酸鋇、氫氧化鋁、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋅、黏土（高嶺土、燒成高嶺土、分層高嶺土（delaminated kaolin））、滑石、

氧化鋅、硬脂酸鋅、二氧化鈦、由矽酸鈉與無機酸所製造之二氧化矽（白碳、二氧化矽/碳酸鈣複合體、二氧化矽/二氧化鈦複合體）、白土、膨土、矽藻土、硫酸鈣、沸石、將從脫墨步驟所得到的灰分予以再生利用之無機填料及在進行再生的過程中與二氧化矽或碳酸鈣形成複合體之無機填料等。作為碳酸鈣-二氧化矽複合物係除了碳酸鈣及/或輕質碳酸鈣-二氧化矽複合物以外，亦可併用如白碳般的非晶質二氧化矽。作為有機填料係可列舉：脲-甲醛樹脂、聚苯乙烯樹脂、酚樹脂、微小中空粒子、丙烯醯胺複合體、來自木材之物質（微細纖維、微纖維纖維、粉體洋麻）、變性不溶化澱粉、未糊化澱粉等。纖維方面，當然可使用纖維素等之天然纖維，亦可無限制地使用由石油等之原料所人工合成的合成纖維，進而嫻縈或 Lyocell 等之再生纖維（半合成纖維），進而無機纖維等。作為天然纖維係除了上述以外亦可列舉：綿或絲線或膠原纖維等之蛋白系纖維、幾丁質、幾丁聚醣纖維或海藻酸纖維等之複合糖鏈系纖維等。作為纖維素系之原料係可例示：紙漿纖維（木材紙漿或非木材紙漿）、細菌纖維素，木材紙漿係只要將木材原料進行紙漿化而製造即可。作為木材原料係可例示：赤松、黑松、庫頁島冷杉、魚鱗雲杉、紅松、落葉松、樅木、鐵杉（Tsuga）、雪松、扁柏、落葉松、白檜、唐檜、柏木、洋松、毒芹（Hemlock）、冷杉、雲杉、拔爾薩姆冷杉、紅檜、松木、南亞松、輻射松等之針葉樹、及此等之混合材、山毛櫸、樺樹、赤楊木、橡木、

楠木、石櫟、白樺、白楊、白楊木、白蠟樹、甜楊、桉樹、紅樹、柳桉、相思樹等之闊葉樹及此等之混合材。將木材原料進行紙漿化的方法並無特別限定，可例示在製紙業界一般所使用的紙漿化法。木材紙漿係可依據紙漿化法進行分類，可列舉例如：藉由牛皮紙法、亞硫酸法、鹼法、多硫化物法等之方法蒸解而成的化學紙漿；藉由精磨機、研磨機等之機械力進行紙漿化所得到的機械紙漿；在以藥品進行之前處理後，進行以機械力所致之紙漿化而得到的半化學紙漿；廢紙漿；脫墨紙漿等。木材紙漿係可為未漂白（漂白前）的狀態，亦可為漂白（漂白後）的狀態。作為來自於非木材的紙漿係可例示：綿、麻、瓊麻、馬尼拉麻、亞麻、稻草、竹、蔗渣、洋麻等。木材紙漿及非木材紙漿係可為未打漿及打漿之任一者。作為合成纖維係可列舉：聚酯、聚醯胺、聚烯烴、丙烯酸纖維，作為半合纖維係可列舉：嫻縈、乙酸酯等，作為無機纖維係可列舉：玻璃纖維、碳纖維、各種金屬纖維等。關於以上內容，此等係可單獨使用，亦可 2 種以上組合使用。

[0020] 構成本發明之複合體的碳酸鈣之平均粒徑或形狀等係可藉由以電子顯微鏡進行之觀察而確認。進而，藉由調整合成碳酸鈣時之條件，而可將具有各種尺寸或形狀之碳酸鈣微粒子與纖維進行複合體化。

[0021]

液體之噴射

本發明之複合體係於反應容器內一邊噴射液體一邊在

纖維之存在下合成碳酸鈣。在此，所謂空穴氣泡係指在流體的流動之中藉由壓力差於短時間內引起氣泡的產生與破滅之物理現象，一般亦稱為空洞現象。藉由空穴所產生之氣泡（空穴氣泡），係當在流體之中壓力僅在極短暫時間內變得低於飽和蒸氣壓時，產生存在於液體中之 100 微米以下的極微小「氣泡核」作為核。

[0022] 於本發明中係可以如使空穴氣泡產生般之條件噴射液體，亦可以如不產生空穴氣泡般之條件噴射液體。空穴氣泡係可藉由周知的方法在反應容器內產生。可推測有例如：藉由以高壓噴射流體來產生空穴氣泡、藉由在流體內進行高速攪拌來產生空穴、藉由在流體內產生爆發來產生空穴、藉由超音波振動子來產生空穴（振動/空穴）等。

[0023] 尤其，於本發明中係以施加壓力來噴射液體為佳。於此樣態中，使用泵等將噴射液體壓縮並經由噴嘴等以高速進行噴射，藉此在噴嘴附近之極高的剪力與急遽的減壓所導致之液體本身的膨脹之同時會產生空穴氣泡。藉由流體噴射進行的方法係空穴氣泡的產生效率高，而可產生具有更強力的崩壞衝擊力之空穴氣泡。於本發明中，係可在合成碳酸鈣時藉由噴射液體來進行控制使空穴氣泡存在或不存在，其係與在流體機械所自然產生之會造成無法控制的危害之空穴氣泡明顯不同。

[0024] 於本發明中，係可將原料等之反應溶液直接作為噴射液體來進行使用，亦可於反應容器內噴射任何的

流體。液體噴流形成噴流的流體係只要為流動狀態則可為液體、氣體、粉體或紙漿等之固體之任一者，又，亦可為此等之混合物。進而，若有需要則可於上述之流體中添加碳酸氣體等另外的流體作為新的流體。上述流體與新的流體雖可進行均勻混合來進行噴射，但亦可個別地進行噴射。

[0025] 液體噴流係指液體或者使固體粒子或氣體分散或者混在於液體之中的流體之噴流，且包含紙漿或無機物粒子之漿體或氣泡的液體噴流。在此所謂的氣體亦可為包含藉由空穴所產生的氣泡。

[0026] 於本發明中，係可在不產生空穴氣泡的條件下噴射液體來合成碳酸鈣。具體而言，將噴射液的壓力（上游側壓力）設為 2MPa 以下，較佳為 1MPa 以下，使噴射液的壓力（下游側壓力）開放而成為 0.05MPa 以下。

[0027] 又，於本發明中，係可在存在空穴氣泡的條件下合成碳酸鈣。由於空穴係在當在液體被加速而局部的壓力變得低於該液體之蒸氣壓時產生，因此流速及壓力特別重要。因此，表示空穴狀態之基本的無因次數、空穴數（Cavitation Number） σ 係定義為如以下數式 1（加藤洋治編「新版空穴・基礎與最近之進步」、槇書店、1999 年）。

[0028]

【數 1】

$$\sigma = \frac{p_{\infty} - p_v}{\frac{1}{2} \rho U_{\infty}^2} \quad (1)$$

[0029] 在此，空穴數為大係表示該流場處於不易產生空穴的狀態。尤其，在如空穴噴流般之通過噴嘴或者孔口管而產生空穴的情況中，依據噴嘴上游側壓力 p_1 、噴嘴下游側壓力 p_2 、試料水之飽和蒸氣壓 p_v ，空穴數 σ 係可如下述式（2）般地進行改寫，由於在空穴噴流中，係 p_1 、 p_2 、 p_v 間之壓力差為大，而成為 $p_1 \gg p_2 \gg p_v$ ，因此空穴數 σ 係可近似於以下之數式 2（H. Soyama, J. Soc. Mat. Sci. Japan, 47(4), 381, 1998）。

[0030]

【數 2】

$$\sigma = \frac{p_2 - p_v}{p_1 - p_2} \approx \frac{p_2}{p_1} \quad (2)$$

[0031] 於本發明之空穴的條件係以上述之空穴數 σ 為 0.001 以上、0.5 以下較為理想，較佳為 0.003 以上、0.2 以下，特佳為 0.01 以上、0.1 以下。於空穴數 σ 為未滿 0.001 的情況中，由於空穴氣泡崩壞時之與周圍的壓力差低，因此效果會變小，於大於 0.5 的情況中，流動之壓力差低而變得難以產生空穴。

[0032] 又，在通過噴嘴或者孔口管來噴射噴射液而產生空穴時，噴射液之壓力（上游側壓力）係較理想為 0.01MPa 以上、30MPa 以下，較佳為 0.7MPa 以上、

20MPa 以下，更佳為 2MPa 以上、15MPa 以下。於上游側壓力為未滿 0.01MPa 時，在與下游側壓力之間難以產生壓力差，故作用效果小。又，在高於 30MPa 的情況中，由於必須有特殊的泵及壓力容器，使消耗能量變大，因此對成本而言為不利。另一方面，容器內之壓力（下游側壓力）係以在靜壓時為 0.005MPa 以上、0.9MPa 以下為佳。又，容器內之壓力與噴射液之壓力的比係較佳為 0.001~0.5 之範圍。

[0033] 噴射液之噴流的速度係較理想為 1m/秒以上、200m/秒以下之範圍，較佳為 20m/秒以上、100m/秒以下之範圍。於噴流之速度為未滿 1m/秒的情況中，由於壓力下降為低，難以產生空穴，因此其效果弱。另一方面，在大於 200m/秒的情況中，需要高壓而必須有特別的裝置，故對成本而言為不利。

[0034] 於本發明中，係只要在用來合成碳酸鈣的反應容器內噴射液體即可。又，雖亦能夠以單次進行處理，但亦可使反應液進行循環所需次數。進而，可使用複數種之產生手段並列或者依照順序進行處理。

[0035] 液體之噴射雖可在大氣開放的容器中進行，但若在壓力容器中進行則容易進行系統之控制，故較佳。

[0036] 於藉由液體噴射來產生空穴的情況中，作為反應溶液之消石灰的水性懸浮液之固體成分濃度係較佳為 30 重量%以下，更佳為 20 重量%以下。該理由在於，若為如此之濃度，則容易使空穴氣泡於反應系中進行均勻地

作用之故。又，作為反應溶液之消石灰的水性懸浮液，就反應效率的觀點而言，以固體成分濃度為 0.1 重量%以上為佳。

[0037] 於本發明中，反應液之 pH 雖在反應開始時為鹼性側，但隨著碳酸化反應進行而變化成中性。因而，可藉由監測反應液之 pH 來控制反應。

[0038] 於本發明中，藉由提高液體之噴射壓力，可使噴射液之流速增大，伴隨此使壓力降低，而產生更強力的空穴。又，藉由增加反應容器內之壓力，可使空穴氣泡崩壞的區域之壓力提高，而使氣泡與周圍之壓力差變大，因此，氣泡會急遽地崩壞而使衝擊力增大。進而，可促進導入之碳酸氣體之溶解與分散。反應溫度係較佳為 0℃ 以上、90℃ 以下，尤其以 10℃ 以上、60℃ 以下為佳。一般而言，由於考慮到在熔點與沸點之中間點衝擊力會成為最大，因此在水性溶液的情況中，雖以 50℃ 左右較為理想，但即使為 50℃ 以下的溫度，亦不會受到蒸氣壓的影響，故只要為上述之範圍則可得到高的效果。

[0039] 於本發明中係可於反應液中添加界面活性劑。作為所使用之界面活性劑係可列舉周知或者新穎之界面活性劑，例如：脂肪酸鹽、高級烷基硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽、高級醇、烷基酚、脂肪酸等之伸烷基氧化物加成物等之非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑等。可為由此等之單一成分所構成者，亦可為 2 種以上之成分的混合物。添加量係只要為

使噴射液及/或被噴射液之表面張力降低所必要的量即可。

[0040]

碳酸鈣微粒子與纖維之複合體的合成

於本發明中，係於反應容器內一邊噴射液體一邊在包含纖維之溶液中合成碳酸鈣微粒子，但碳酸鈣之合成方法係可藉由周知的方法進行。例如，可藉由碳酸氣體法、可溶性鹽反應法、石灰・鹼法、鹼法來合成碳酸鈣，於較佳之態樣中，係藉由碳酸氣體法來合成碳酸鈣。

[0041] 一般而言，於藉由碳酸氣體法來製造碳酸鈣的情況中，係使用石灰（lime）作為鈣源，並藉由於生石灰 CaO 中添加水而得到消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的熟化步驟，以及將碳酸氣體 CO_2 吹入消石灰中而得到碳酸鈣 CaCO_3 的碳酸化步驟，來合成碳酸鈣。此時，亦可使於生石灰中添加水所調製出的消石灰之懸浮液通過篩，來將懸浮液中所包含之低溶解性的石灰粒去除。又，亦可將消石灰直接作為鈣源。於本發明中，在藉由碳酸氣體法來合成碳酸鈣的情況中，只要是一邊噴射液體一邊在纖維之存在下進行碳酸化反應即可。

[0042] 一般而言，作為藉由碳酸氣體法來製造碳酸鈣時之反應容器（碳酸化反應機：碳酸化器），已知有氣體吹入型碳酸化器與機械攪拌型碳酸化器。於氣體吹入型碳酸化器中，係於裝有消石灰懸浮液（石灰乳）的碳酸化反應槽中吹入碳酸氣體，使消石灰與碳酸氣體進行反應，

但僅單純地吹入碳酸氣體係難以將氣泡的大小控制在均勻且細微，就反應效率的觀點而言係有所限制。另一方面，於機械攪拌型碳酸化器中，係藉由於碳酸化器內部設置攪拌機，並將碳酸氣體導入至該攪拌機的附近，將碳酸氣體製成微細的氣泡，而提昇消石灰與碳酸氣體之反應效率（『水泥・石膏・石灰手冊』技報堂出版、1995年、495頁）。

[0043] 但，如機械攪拌型碳酸化器般地，在以設於碳酸化反應槽內部之攪拌機進行攪拌的情況中，會有反應液的濃度高，或由於碳酸化反應進行時反應液的阻抗大而變得難以充分的攪拌因此難以確實地控制碳酸化反應，而為了進行充分的攪拌會對攪拌機造成相當的負荷而對能量性而言成為不利的情況。又，氣體的吹入口係位於碳酸化器的下部，為了充分進行攪拌而將攪拌機的葉片設置於碳酸化器之底部的附近。由於溶解性低的石灰篩渣會迅速沉降，因此經常滯留於底部，而將氣體吹入口阻塞，或使攪拌機之平衡崩解。進而，於以往之方法中，係除了碳酸化器以外，也必須有攪拌機、或用以將碳酸氣體導入至碳酸化器的設備，而於設備方面耗費成本。而，於機械攪拌型碳酸化器中，雖藉由攪拌機來使供給至攪拌機附近的碳酸氣體細小化，藉此而提昇消石灰與碳酸氣體之反應效率，但於反應液之濃度為高的情況等中無法充分地使碳酸氣體微細化，而於碳酸化反應方面，難以正確地控制所生成之碳酸鈣的形態等。於本發明中，係藉由一邊噴射液體一邊

在纖維之存在下合成碳酸鈣，而能夠有效率地進行碳酸化反應，來製造均勻的碳酸鈣微粒子。尤其，藉由使用液體噴流，而於無葉片等之機械性的攪拌機時可進行充分的攪拌。於本發明中，係可使用以往所周知的反應容器，當然，可無問題地使用如上所述般之氣體吹入型碳酸化器或機械攪拌型碳酸化器，亦可於此等之容器中組合使用有噴嘴等的噴流。

[0044] 藉由碳酸氣體法來合成碳酸鈣的情況中，消石灰之水性懸浮液的固體成分濃度係較佳為 0.1~40 重量%，更佳為 0.5~30 重量%，再更佳為 1~20 重量%左右。若固體成分濃度低則反應效率低，會使製造成本提高，若固體成分濃度過高則流動性會變差，而使反應效率降低。於本發明中，由於是一邊噴射液體一邊在纖維之存在下合成碳酸鈣，因此即使使用固體成分濃度高的懸浮液（漿體），也可將反應液與碳酸氣體適當地混合。

[0045] 作為包含消石灰之水性懸浮液係可使用在碳酸鈣合成中一般所使用者，例如，可於水中混合消石灰來進行調製，或使生石灰（氧化鈣）在水中熟化（消化）來進行調製。進行熟化時之條件雖無特別限制，但例如可將 CaO 之濃度設為 0.1 重量%以上，較佳為 1 重量%以上，將溫度設為 20~100℃，較佳為 30~100℃。又，在熟化反應槽（消石灰器）之平均滯留時間雖亦無特別限制，但例如可設為 5 分鐘~5 小時，較佳係設為 2 小時以內。當然，消石灰器係可為分批式亦可為連續式。另外，於本發

明中，可將碳酸化反應槽（碳酸化器）與熟化反應槽（消石灰器）個別設置，又，亦可將 1 個反應槽作為碳酸化反應槽與熟化反應槽來使用。

[0046] 於本發明中，雖於懸浮液之調製等中使用水，但作為此水係除了可使用通常之自來水、工業用水、地下水、井水等以外，亦可適當使用離子交換水或蒸餾水、超純水、工業廢水、將在碳酸化步驟中得到之碳酸鈣漿體進行分離、脫水時所得到的水。

[0047] 又，於本發明中，係可使碳酸化反應槽之反應液循環來作為包含氫氧化鈣之液體使用。如此一來，藉由使反應液循環，來增加反應液與碳酸氣體之接觸，提昇反應效率，而成為容易得到所期望之碳酸鈣。

[0048] 於本發明中，係將包含二氧化碳（碳酸氣體）之氣體吹入至反應容器中，並與反應液進行混合。依據本發明，由於即使無風扇、鼓風機等之氣體供給裝置亦可將碳酸氣體供給至反應液，並且，藉由液體噴流使碳酸氣體微細化，因此可有效率地進行碳酸化反應。

[0049] 於本發明中，包含二氧化碳之氣體的二氧化碳濃度雖無特別限制，但以二氧化碳濃度為高者較佳。又，對於導入至噴射器之碳酸氣體的量雖可無限制地適當選擇，但較佳為例如使用消石灰每 1kg 100～10000L/小時之流量的碳酸氣體。

[0050] 本發明之包含二氧化碳的氣體係可為實質上純粹的二氧化碳氣體，亦可為與其他的氣體之混合物。例

如，除了二氧化碳氣體以外，可將包含空氣、氮等之惰性氣體的氣體作為包含二氧化碳的氣體使用。又，作為包含二氧化碳的氣體係除了二氧化碳氣體（碳酸氣體）以外，可將從製紙工廠之焚化爐、碳鍋爐、重油鍋爐等所排出的排放氣體作為含有二氧化碳之氣體來適當使用。其他，亦可使用從石灰燒成步驟中所產生之二氧化碳來進行碳酸化反應。

[0051] 在製造本發明之複合體時係可進一步添加周知之各種助劑。例如，可於碳酸化反應中添加螯合劑，具體言係可列舉：檸檬酸、蘋果酸、酒石酸等之聚羥基羧酸、草酸等之二羧酸、葡萄糖酸等之糖酸、亞胺二乙酸、乙二胺四乙酸等之胺基聚羧酸及此等之鹼金屬鹽、六偏磷酸、三聚磷酸等之聚磷酸之鹼金屬鹽、麩胺酸、天冬胺酸等之胺基酸及此等之鹼金屬鹽、乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸烯丙酯等之酮類、蔗糖等之糖類、山梨糖醇等之多元醇。又，作為表面處理劑係可添加：棕櫚酸、硬脂酸等之飽和脂肪酸、油酸、亞麻油酸等之不飽和脂肪酸、脂環族羧酸、松脂酸等之樹脂酸、此等之鹽或酯及醚、醇系活性劑、山梨醇酐脂肪酸酯類、醯胺系或醯胺系界面活性劑、聚氧伸烷基烷基醚類、聚氧乙烯壬基苯基醚、 α 烯烴磺酸鈉、長鏈烷基胺基酸、胺氧化物、烷基胺、四級銨鹽、胺基羧酸、膦酸、多元羧酸、縮合磷酸等。又，亦可因應需要而使用分散劑。作為此分散劑係具有例如：聚丙烯酸鈉、蔗糖脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、丙

烯酸-馬來酸共聚物銨鹽、甲基丙烯酸-羰氧基聚乙二醇丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸-聚乙二醇單甲基丙烯酸酯共聚物銨鹽、聚乙二醇單丙烯酸酯等。可將此等單獨或者複數組合而使用。又，添加的時機係可在碳酸化反應之前亦可在之後。如此之添加劑係可以相對於消石灰而言較佳為 0.001~20%，更佳為 0.1~10%之量進行添加。

[0052]

纖維

於本發明中係將碳酸鈣微粒子與纖維進行複合體化。構成複合體之纖維雖無特別限制，例如，當然可使用纖維素等之天然纖維，亦可無限制地使用由石油等之原料所人工合成的合成纖維，進而嫻縈或 Lyocell 等之再生纖維（半合成纖維），進而無機纖維等。作為天然纖維係除了上述以外亦可列舉：綿或絲線或膠原纖維等之蛋白系纖維、幾丁質、幾丁聚醣纖維或海藻酸纖維等之複合糖鏈系纖維等。作為纖維素系之原料係可例示：紙漿纖維（木材紙漿或非木材紙漿）、細菌纖維素，木材紙漿係只要將木材原料進行紙漿化而製造即可。作為木材原料係可例示：赤松、黑松、庫頁島冷杉、魚鱗雲杉、紅松、落葉松、樅木、鐵杉（Tsuga）、雪松、扁柏、落葉松、白檜、唐檜、柏木、洋松、毒芹（Hemlock）、冷杉、雲杉、拔爾薩姆冷杉、紅檜、松木、南亞松、輻射松等之針葉樹、及此等之混合材、山毛櫸、樺樹、赤楊木、橡木、楠木、石櫟、白樺、白楊、白楊木、白蠟樹、甜楊、桉樹、紅樹、

柳桉、相思樹等之闊葉樹及此等之混合材。

[0053] 將木材原料進行紙漿化的方法並無特別限定，可例示在製紙業界一般所使用的紙漿化法。木材紙漿係可依據紙漿化法進行分類，可列舉例如：藉由牛皮紙法、亞硫酸法、鹼法、多硫化物法等之方法蒸解而成的化學紙漿；藉由精磨機、研磨機等之機械力進行紙漿化所得到的機械紙漿；在以藥品進行之前處理後，進行以機械力所致之紙漿化而得到的半化學紙漿；廢紙漿；脫墨紙漿等。木材紙漿係可為未漂白（漂白前）的狀態，亦可為漂白（漂白後）的狀態。

[0054] 作為來自於非木材的紙漿係可例示：綿、麻、瓊麻、馬尼拉麻、亞麻、稻草、竹、蔗渣、洋麻等。

[0055] 紙漿纖維係可為未打漿及打漿之任一者，雖只要因應於複合體薄片之物性進行選擇即可，但以進行打漿者較佳。藉此，可期待薄片強度之提昇以及碳酸鈣之定著促進。

[0056] 作為合成纖維係可列舉：聚酯、聚醯胺、聚烯烴、丙烯酸纖維，作為半合纖維係可列舉：嫫縈、乙酸酯等，作為無機纖維係可列舉：玻璃纖維、碳纖維、各種金屬纖維等。

[0057] 以上所示之纖維係可單獨使用，亦可將複數種進行混合。其中，較佳為包含木材紙漿，或者包含木材紙漿與非木材紙漿及/或合成纖維之組合，更佳係僅為木材紙漿。

[0058] 於較佳之樣態中，構成本發明之複合體的纖維係紙漿纖維。又，例如，可將由製紙工廠之排水所回收的纖維狀物質供給至本發明之碳酸化反應。藉由將如此之物質供給至反應槽，而可合成各種之複合粒子，又，亦可合成形狀上而言為纖維狀粒子等。

[0059]

反應條件

於本發明中，碳酸化反應之條件並無特別限制，可因應用途而適當設定。例如，碳酸化反應之溫度係可設為 0～90℃，較佳係設為 10～70℃。反應溫度係可藉由溫度調節裝置來控制反應液之溫度，若溫度低則反應效率會降低而使成本提高，另一方面，若超過 90℃ 則有粗大的碳酸鈣粒子變多的傾向。

[0060] 又，於本發明中，碳酸化反應係可設為批次反應，亦可設為連續反應。一般而言，就將碳酸化反應後之殘留物排出的便利性而言，較佳為進行批次反應步驟。反應的規模雖無特別限制，但可以 100L 以下的規模進行反應，亦可以超過 100L 的規模進行反應。反應容器的大小係可設為例如 10L～100L 左右，亦可設為 100L～1000L 左右。

[0061] 進而，碳酸化反應係可藉由監測反應懸浮液之 pH 而進行控制，可因應反應液之 pH 輪廓，來進行碳酸化反應直到例如未滿 pH9，較佳為未滿 pH8，更佳為 pH7 時為止。

[0062] 另一方面，亦可藉由監測反應液之導電度來控制碳酸化反應。較佳為進行碳酸化反應直至導電度降低至 1mS/cm 以下為止。

[0063] 進而，碳酸化反應又可藉由反應時間來進行控制，具體而言係可調整反應物滯留在反應槽的時間來進行控制。其他，於本發明中，亦可藉由將碳酸化反應槽之反應液進行攪拌，或將碳酸化反應設為多段反應來控制反應。

[0064] 於本發明中，由於作為反應生成物之複合體係作為懸浮液而得到，因此可因應需要而在儲存槽中進行儲存，或進行濃縮、脫水、粉碎、分級、熟成、分散等之處理。此等係可藉由周知的步驟進行，只要考慮到用途或能量效率等而適當決定即可。例如，濃縮/脫水處理係使用離心脫水機、沉降濃縮機等來進行。作為此離心脫水機的例子係可列舉：傾析器、螺旋傾析器等。即使在使用過濾機或脫水機的情況中該種類亦無特別限制，雖可使用一般性者，但可適當使用例如：壓濾機、桶式濾機、壓帶機、管壓機等之加壓型脫水機、奧力弗濾器等之真空轉筒脫水機等來製成碳酸鈣濾餅。作為粉碎的方法係可列舉：球磨機、砂粒磨床研磨機（Sand grinder mill）、衝擊磨機、高壓均質機、低壓均質機、DYNO-MILL（臥式砂磨機）、超音波研磨機、神田粉碎機（Kanda grinder）、磨碎機、石臼型研磨機、振動研磨機、銑刀研磨機、噴射磨機、粉碎機、打漿機、短軸擠出機、雙軸擠出機、超音波

攪拌機、家庭用榨汁機等。作為分級之方法係可列舉：網目等之篩、向外型或向內型之縫隙或者圓孔篩、振動篩、重量異物清潔器、輕量異物清潔器、反向清潔器、篩選試驗機等。作為分散的方法係可列舉：高速分散器、低速捏合機等。

[0065] 藉由本發明所得到的複合體雖可不完全脫水而以懸浮液的狀態摻合於填料或顏料中，但亦可進行乾燥而製成粉體。即使針對在此情況中之乾燥機亦無特別限制，但較佳可使用例如：氣流乾燥機、帶式乾燥機、噴霧乾燥機等。

[0066] 藉由本發明所得到的複合體係可藉由周知的方法進行改質。例如，於某一狀態中，可將其表面進行疏水化，而提高與樹脂等之混和性。

[0067]

複合體之成形物

亦能夠使用本發明之複合體來適當地製造成形物（體）。例如，若將藉由本發明所得到的複合體進行薄片化，則可容易地得到高灰分之薄片。作為薄片製造所使用之抄紙機（造紙機）係可列舉例如：長網抄紙機、圓筒抄紙機、夾網成形機（gap former）、混合成形機、多層抄紙機、組合有此等之機器的抄紙方式之周知的造紙機等。於抄紙機中之加壓線壓、在後段進行壓延處理的情況中之壓延線壓，係任一者皆可在不對投入生產性或複合體薄片之性能造成阻礙的範圍內進行制定。又，亦可對於所形成

之薄片藉由含浸或塗佈來賦予澱粉或各種聚合物、顏料及此等之混合物。

[0068] 於薄片化時係可添加濕潤及/或乾燥紙力劑（紙力增強劑）。藉此，可提昇複合體薄片之強度。作為紙力劑係可列舉例如：脲甲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、聚醯胺、聚胺、表氯醇樹脂、植物性膠、乳膠、聚乙亞胺、乙二醛、膠、甘露糖半乳聚糖聚乙亞胺、聚丙烯醯胺樹脂、聚乙烯胺、聚乙烯醇等之樹脂；由從上述樹脂所選出的 2 種以上所構成之複合聚合物或共聚物；澱粉及加工澱粉；羧甲基纖維素、瓜爾膠、脲樹脂等。紙力劑之添加量並無特別限定。

[0069] 又，亦可為了促進填料對於纖維之定著，或提昇填料或纖維之良率，而添加高分子聚合物或無機物。例如，作為凝結劑係可使用包含聚乙亞胺及三級及/或四級銨基之改質聚乙亞胺、聚伸烷基亞胺（polyalkylene imine）、二氰二胺聚合物、聚胺、聚胺/表氯醇聚合物、以及二烷基二烯丙基四級銨單體、二烷基胺基烷基丙烯酸酯、二烷基胺基烷基甲基丙烯酸酯、二烷基胺基烷基丙烯醯胺及二烷基胺基烷基甲基丙烯醯胺與丙烯醯胺之聚合物、由單胺類與表鹵代醇（epihalohydrin）所構成之聚合物、具有聚乙烯胺及乙烯胺部之聚合物或此等之混合物等的陽離子性之聚合物，除此之外，於前述聚合物之分子內使羧基或磺基等之陰離子自由基共聚合而成之富含陽離子的兩離子性聚合物、陽離子性聚合物與陰離子性或兩離子

性聚合物之混合物等。又，作為良率提昇劑係可使用陽離子性或陰離子性、兩性聚丙烯醯胺系物質。又，亦可適用併用此等以外至少一種以上的陽離子或陰離子性之聚合物之被稱為所謂的雙重聚合物（Dual Polymer）之良率系統，亦可為併用一種以上至少一種以上之陰離子性的膨土或膠體二氧化矽、聚矽酸、聚矽酸或聚矽酸鹽微凝膠及此等之鋁改質物等的無機微粒子，或丙烯醯胺交聯聚合而成之被稱為所謂的微聚合物之粒徑 $100\mu\text{m}$ 以下的有機系之微粒子的多成分良率系統。尤其，在單獨或組合使用之聚丙烯醯胺系物質為因極限黏度法所得之重量平均分子量為 200 萬道耳吞以上的情況中，可得到良好的良率，在較佳為 500 萬道耳吞以上，更佳為 1000 萬道耳吞以上、未滿 3000 萬道耳吞之上述聚丙烯醯胺系物質的情況中，可得到非常高的良率。此聚丙烯醯胺系物質之形態係為乳液型亦可為溶液型。作為此具體的組成雖只要於該物質中包含丙烯醯胺單體單元作為結構單元者則無特別限定，但可列舉例如：丙烯酸酯之 4 級銨鹽與丙烯醯胺的共聚物，或者將丙烯醯胺與丙烯酸酯共聚合之後，經 4 級化的銨鹽。該陽離子性聚丙烯醯胺系物質之陽離子電荷密度並無特別限定。

[0070] 其他，可列舉因應目的而添加：濾水性提昇劑、內添上膠劑、pH 調整劑、消泡劑、樹脂控制劑（pitch control agent）、殘渣控制劑、體積膨脹劑、碳酸鈣、高嶺土、滑石、二氧化矽等之無機粒子（所謂的填

料)等。各添加材之使用量並無特別限定。

[0071] 亦可使用薄片化以外之成形法，例如，藉由如被稱為紙漿模塑般地將原料灌入之鑄模中進行吸引脫水/乾燥的方法，或廣範圍塗佈於樹脂或金屬等之成形物的表面進行乾燥後，從基材剝離的方法等，而可得到具有各種之形狀的成形物。又，亦可摻有樹脂而成形為塑膠型態，或藉由添加二氧化矽或氧化鋁等之礦物並進行燒成而成形為陶瓷型態。於以上所示之摻合、乾燥、成形中，亦可僅使用 1 種之複合體，亦可將 2 種以上之複合體進行混合而使用。在使用 2 種以上之複合體的情況中，亦可使用預先將此等進行混合者，亦可分別在進行摻合、乾燥、成形後再進行混合。

[0072] 又，亦可對於複合體之成形物而於之後再賦予聚合物等之各種有機物或顏料等之各種無機物。

[實施例]

[0073] 以下雖列舉實施例來更具體地說明本發明，但本發明並不限定於該實施例。又，於本說明書中只要無特別記載，濃度或份等係重量基準，數值範圍係記載為包含其端點者。

[0074]

實驗 1：碳酸鈣微粒子與纖維之複合體的合成

<碳酸鈣微粒子與纖維之複合體的合成>

準備包含氫氧化鈣（消石灰： Ca(OH)_2 ，和光純藥，2

重量%)與纖維(0.5%)之水性懸浮液。將水性懸浮液9.5L裝入45L容量之壓力容器裝置中，於反應容器中吹入碳酸氣體，藉由碳酸氣體法來合成碳酸鈣微粒子與纖維之複合體。反應溫度為約25℃，碳酸氣體係將市售之液化氣體作為供給源，碳酸氣體之吹入量為12L/min，在反應液之pH成為約7的階段停止反應（反應前之pH為約12.8）。

[0075] 於複合體之合成中，如第1圖所示般使反應溶液循環而於反應容器內進行噴射。具體而言，雖經由噴嘴（噴嘴直徑：1.5mm）將反應溶液噴射至壓力容器內，但噴流速度為約70m/s，入口壓力（上游壓）為7MPa（實驗1-1~1-4）或1MPa（實驗1-5），出口壓力（下游壓）為0.3MPa（實驗2-1~2-4）或0.05MPa（實驗1-5）。在此，實驗1-1~1-4係由於噴射壓高因此在反應容器內會產生空穴氣泡，但實驗1-5係由於噴射壓低因此在反應容器內並未產生空穴氣泡（無CV）。

[0076]

<與碳酸鈣形成複合體之纖維>

於此實驗中，作為與碳酸鈣微粒子形成複合體的纖維係使用以下之4種。以下顯示此等之纖維的詳細內容。

（實驗1-1）表面經微纖維化之闊葉樹紙漿纖維（CV處理紙漿，第2圖）

（實驗1-2）纖維素奈米纖維（TEMPO氧化紙漿，第3圖）

（實驗 1-3）熱機械紙漿（TMP）

（實驗 1-4）表面經微纖維化之麻紙漿纖維

（實驗 1-5）闊葉樹紙漿纖維（LBKP）

[0077] （表面經微纖維化之闊葉樹紙漿纖維）使加拿大標準游離度（Canadian standard freeness ; CSF）為約 400mL 之 LBKP 在水中分離而調製出紙漿懸浮液（濃度：0.5%）。藉由將此紙漿懸浮液裝入反應容器中，並於反應容器內導入噴流，而產生空穴氣泡。經由噴嘴（噴嘴直徑：1.5mm）以高壓噴射反應溶液而產生空穴氣泡。噴流速度係設為約 70m/s，入口壓力（上游壓）係設為 7MPa，出口壓力（下游壓）係設為 0.3MPa。進行此空穴處理約 1 小時直到 LBKP 之 CSF 成為未滿 100mL 為止。

[0078] 以如此方式所得到的紙漿係纖維表面之微纖維為剝離成層狀，以纖維試驗機（Lorentzen & Wettre）測定出的平均纖維長為 0.69mm。

[0079] （纖維素奈米纖維）將以 N-氧基化合物氧化處理後的 NBKP 以 Niagara 打漿機進行打漿約 15 分鐘直到 CSF 成為未滿 100mL 為止，而得到纖維素奈米纖維。所得到的纖維之平均纖維長為 0.84mm。

[0080] （熱機械紙漿）經打漿直到 CSF 為約 400mL 為止之熱機械紙漿（TMP）

[0081] （表面經微纖維化之麻紙漿纖維）以與上述之闊葉樹紙漿纖維相同地，對於麻紙漿進行 CV 處理直到 CSF 低於 100mL 為止，而得到表面經微纖維化的麻紙

漿。

[0082]

【表 1】

		CV處理紙漿	TEMPO氧化紙漿
平均纖維長(長度加權)	mm	0.69	0.84
平均纖維寬(長度加權)	μm	18.0	35.0
精細(fine)(長度加權)	%	8.2	12.3
捲曲	%	6.8	9.2

[0083]

<所得到的複合體之觀察>

將所得到的複合體之電子顯微鏡照片顯示於第 4 圖～第 8 圖。第 4 圖係經空穴處理之闊葉樹紙漿纖維與碳酸鈣微粒子的複合體之電子顯微鏡照片。如根據圖得以明瞭般，此複合體係於纖維表面析出多數之碳酸鈣微粒子，碳酸鈣之一次粒徑為 40～100nm 左右（平均：80nm 左右）。尤其，於紙漿纖維之纖維部分生成較多碳酸鈣微粒子。

[0084] 又，第 5 圖係 TEMPO 氧化紙漿與碳酸鈣微粒子之複合體的電子顯微鏡照片。此複合體亦於纖維表面析出多數之碳酸鈣微粒子，碳酸鈣微粒子之一次粒徑為 40～100nm 左右（平均：80nm 左右）。此複合體亦於紙漿纖維之纖維部分生成較多碳酸鈣微粒子。

[0085] 又，在使用了 TMP 的情況（第 6 圖）、使用了麻紙漿的情況（第 7 圖），一次粒徑為 40～80nm 之碳酸鈣亦會覆蓋纖維表面，而觀察到自我定著的樣子。

[0086] 將包含複合體之反應溶液以濾紙進行吸引過

濾並加以觀察的結果，纖維與碳酸鈣微粒子之複合體係安定地存在，亦無碳酸鈣微粒子從纖維脫落的情況。

[0087] 進而，即使在以不產生空穴的條件使用了LBKP的情況（第8圖），亦可合成平均一次粒徑為50～70nm左右之碳酸鈣微粒子會附著於纖維表面的複合體。

[0088] 又，將此等之複合體的灰分進行測定的結果為複合體的81～82重量%，與由原料（紙漿/氫氧化鈣）之裝入比所計算出的理論值82重量%一致。在此，複合體之灰分係在將複合體以525℃進行加熱約2小時之後，由殘留之灰的重量與原本的固體成分之比率所算出（JIS P 8251：2003）。

[0089]

實驗2：複合體薄片之製造與評估

將實驗1所製造的複合體（CV處理紙漿/碳酸鈣複合體、TMP/碳酸鈣複合體、麻紙漿/碳酸鈣複合體）依據以下的順序加以薄片化。於複合體之漿體（約0.5%）中，添加陽離子性良率提昇劑（ND300，HYMO公司製）100ppm，陰離子性良率提昇劑（FA230，HYMO公司製）100ppm，並以500rpm進行攪拌，而調成懸浮液。由所得到的懸浮液，根據JIS P 8222來製造秤量為約15～150g/m²之複合體薄片，利用實驗冷卻壓延機以65kgf/cm進行壓延處理。

[0090] 將所得到的薄片之物性顯示於以下之表2。又，將電子顯微鏡（SEM）觀察時之影像顯示於第9圖～

第 14 圖。藉由使用複合體而可容易地製成灰分 70%以上之高灰分的薄片。又，由薄片之剖面觀察的結果可確認到：不僅在紙漿纖維的外側，連內側，進而微纖維的內側亦生成數十奈米等級之微小的碳酸鈣。

[0091] 於高秤量之薄片 # 4 中，無論有無添加良率提昇劑等之所有藥品，皆可得到灰分約 73%之薄片。又，於手抄時之灰分良率係在秤量為 100g/m^2 以上之薄片 # 4、薄片 # 5 中，無論有無添加良率提昇劑灰分良率皆高達 50%以上。各個薄片之表面及剖面之 SEM 觀察的結果，於任一薄片上皆可確認到一次粒徑為數十奈米等級之微小的碳酸鈣幾乎無間隙地覆蓋住紙漿纖維表面的樣子。

[0092]

【表 2】

#	1	2	3	4	5	6	7	8
複合體中所使用的紙漿	CV處理紙漿之複合體						TMP	麻
藥品添加條件	無藥品添加				添加良率提昇劑			
陽離子性良率提昇劑 ppm					100	200	200	200
陰離子性良率提昇劑 ppm					100	200	200	200
秤量 g/m^2	14.5	42.4	107.8	146.6	39.6	46.6	58.2	59.1
紙厚 μm	25	45	91	118	41	45	71	62
密度 g/cm^3	0.58	0.94	1.18	1.24	0.96	1.04	0.82	0.95
灰分 %	38.7	57.7	70.7	72.9	73.5	76.9	73.1	87.6
不透明度 %	44.5	71.5	87.2	90.9	65.0	68.3	80.9	72.4
紙料良率 %	24.2	35.3	59.9	61.1	66.0	77.7	-	-
灰分良率 %	11.7	25.5	52.9	55.7	60.6	74.7	-	-

[0093]

實驗 3：碳酸鈣微粒子與纖維之複合體的合成（其 2）

於各種條件中，根據本發明合成複合體，並拍攝電子顯微鏡照片。

[0094]

（實驗 3-1：樣品 C0、第 15 圖）

除了作為纖維係使用闊葉樹漂白牛皮紙漿（LBKP，CSF：460mL，不進行空穴處理）以外，以與實驗 1 相同的方式來合成複合體。以電子顯微鏡進行之觀察的結果，一次粒徑為 40～100nm 之碳酸鈣會自我定著於纖維表面。灰分為 83%，與由裝入量所計算出的理論值（84%）大致相等。

[0095]

（實驗 3-2：樣品 C1、第 16 圖）

除了作為纖維係使用 LBKP（CSF：460mL，不進行空穴處理）1250g、氫氧化鈣 1250g，並將 Ca(OH)_2 之水性懸浮液的總量設為 100L 以外，以與實驗 1 相同的方式進行合成。以電子顯微鏡進行之觀察的結果，一次粒徑為 60～90nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我定著的樣子。測定灰分的結果為 56%，與理論值（58%）大致相等。

[0096]

（實驗 3-3：樣品 C2、第 17 圖）

作為纖維係使用 LBKP/NBKP 之混合紙漿（重量比：8/2，CSF：50mL，不進行空穴處理）8300g、氫氧化鈣 8300g， Ca(OH)_2 之水性懸浮液的總量為 415L，二氧化碳流量為 40L/min，反應開始溫度為 16℃，除此之外，以與實驗 1 相同的方式合成複合體。以電子顯微鏡進行之觀察的結果，一次粒徑為 60～90nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我定著的樣子。測定灰分的結果為 56%，與

理論值（58%）大致相等。

[0097]

（實驗 3-4：樣品 C3、第 18 圖）

除了將氫氧化鈣之裝入濃度設為 0.74%，並將二氧化碳流量設為 5L/min 以外，以與實驗 1 相同的方式合成複合體。以電子顯微鏡進行之觀察的結果，一次粒徑為 30~80nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我定著的樣子。測定灰分的結果，任一者皆為 48%，與理論值（50%）大致相等。

[0098]

（實驗 3-5：樣品 C4、第 19 圖）

將所使用之空穴噴嘴變更為雙流體噴嘴（在即將從噴嘴吐出之前，使氫氧化鈣懸浮液與二氧化碳氣體混合，參照第 20 圖），並經由雙流體噴嘴導入二氧化碳氣體，除此之外，以與樣品 C3 相同地進行合成。將裝置之概略圖顯示於第 21 圖。以電子顯微鏡進行之觀察的結果，一次粒徑為 30~80nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我定著的樣子。測定灰分的結果，任一者皆為 48%，與理論值（50%）大致相等。

[0099]

（實驗 3-6：樣品 C5、第 22 圖）

除了將所使用的原料設為生石灰以外，以與樣品 C4 相同地進行合成。以電子顯微鏡進行之觀察的結果，一次粒徑為 40~80nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我

定著的樣子。

[0100]

(實驗 3-7：樣品 C6、第 23 圖)

將氫氧化鈣 280g 與紙漿 (LBKP, CSF：約 460mL) 70g 進行混合，添加自來水而成為 14L。在添加了矽酸鈉 (以 SiO_2 換算為約 30%) 400g 之後，將混合物投入反應容器中。之後的順序或反應條件雖與實驗 1 相同，但在 pH 成為約 6.7 的階段停止反應。電子顯微鏡觀察的結果，觀察推測為二氧化矽之一次粒徑 20~50nm 左右的粒子會析出於碳酸鈣的表面之樣子。又，針對樣品 C6 以螢光 X 射線分析二氧化矽 (SiO_2) 與碳酸鈣 (CaCO_3) 之存在比的結果 (表 3)，可確認到二氧化矽與碳酸鈣兩者皆存在。

[0101]

(實驗 3-8：樣品 C7、第 24 圖)

於合成後之樣品 C6 中添加硫酸鋁水溶液 (以氧化鋁換算為 0.8%) 直到 pH 成為 6.2 為止。電子顯微鏡觀察的結果，觀察到推測為二氧化矽之一次粒徑 20~50nm 左右的粒子會析出於碳酸鈣的表面之樣子。

[0102]

(實驗 3-9：樣品 C8、第 25 圖)

於樣品 C0 之複合體 1kg 中添加矽酸鈉 (以 SiO_2 換算為約 30%) 29g，以實驗室混合器進行攪拌，並添加硫酸水溶液 (10%) 41g 而合成複合體。電子顯微鏡觀察的結

80nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我定著的樣子。對灰分進行測定的結果，碳酸鈣量為 84%，為與由裝入量所計算出的理論值（84%）大致相等之值。

[0106]

（實驗 3-13：樣品 C12、第 28 圖）

除了使用作為再生纖維之 Lyocell 纖維（TENCEL、LENZING 製），並將纖維之裝入濃度設為 0.1%以外，以與樣品 C2 相同的方式來合成碳酸鈣微粒子與纖維之複合體。電子顯微鏡觀察的結果，一次粒徑為 30~80nm 之碳酸鈣會覆蓋纖維表面，觀察到自我定著的樣子。對灰分進行測定的結果，碳酸鈣量為 91%，為與由裝入量所計算出的理論值（93%）大致相等之值。

[0107]

實驗 4：碳酸鈣微粒子與纖維之複合體的改質（疏水化）

針對實驗 1 之 TEMPO 氧化紙漿複合體及實驗 3-1 之複合體（樣品 C0），進行將該表面改質之實驗。於複合體漿體（濃度 2.8%）2L 中分別添加以 90℃ 之溫水（30mL）溶解後的油酸鈉 1.7g，以實驗室混合器進行攪拌 5 分鐘。

[0108]

將反應後之漿體攤在蓋玻璃上乾燥後，使用動態接觸角試驗機（1100DAT、Fibro System AB 製），測定在滴下水後 0.1 秒的時點之接觸角。另外，關於實驗 3-1 之複合體（樣品 C0）係即使針對將以 150mesh 過濾後之殘渣

進行薄片化者亦進行接觸角之測定。

[0109] 如以下之表所示般，在添加油酸鈉之前為 0 度的接觸角係添加後成為 120 度以上。亦即，確認到：藉由添加油酸而使複合體疏水化。

[0110]

【表4】

油酸添加	C0 (玻璃塗佈)		C0 (150mesh殘渣)		TEMPO(玻璃塗佈)	
	前	後	前	後	前	後
接觸角 (°)	0	148	0	126	0	148

[0111]

實驗 4：摻合有複合體作為填料之紙的製造（含有複合體之紙製品）

內添以下之各種材料作為填料來製造紙，並分析紙的特性。

[0112]

（填料）

（1）實驗 1 所製造之 CV 處理紙漿/碳酸鈣複合體

（2）輕質碳酸鈣微粒子（平均粒徑：約 100nm）

（3）輕質碳酸鈣（平均粒徑：約 3.5 μ m）

[0113]

在此，上述（2）之碳酸鈣微粒子係以下述方式進行合成。將氫氧化鈣（消石灰： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，和光純藥）之 15%水性懸浮液 9.5L 裝入 45L 容量之空穴裝置中，於反應容器內吹入碳酸氣體，藉由碳酸氣體法來合成碳酸鈣粒子。反應溫度為約 25℃，碳酸氣體之吹入量為 12L/min，

在反應液之 pH 成為約 7 的階段停止反應（反應前之 pH 為約 12.8）。於碳酸鈣之合成中，如第 1 圖所示般使反應溶液循環而於反應容器內進行噴射，藉此而於反應容器內產生空穴氣泡。具體而言，雖經由噴嘴（噴嘴直徑：1.5mm）以高壓噴射反應溶液來產生空穴氣泡，但噴流速度設為約 70m/s，入口壓力（上游壓）設為 7MPa，出口壓力（下游壓）設為 0.3MPa。對所得到的碳酸鈣微粒子進行分析的結果，BET 比表面積為 $31.6\text{m}^2/\text{g}$ ，吸油量為 126ml/100g。另外，吸油量之測定係依據 JIS K5101 之方法來進行。

[0114]

（紙之製造）

於 LBKP(CSF：約 400mL)離解後的紙漿漿體中以使片狀灰分成為 20～50%的比例混合各種填料，添加陽離子性良率提昇劑（ND300，HYMO 公司製）100ppm，陰離子性良率提昇劑（FA230，HYMO 公司製）100ppm，並以 500rpm 進行攪拌而調成紙料。

[0115] 由所得到的紙料，根據 JIS P 8222 來製造秤量為約 $62\text{g}/\text{m}^2$ 之手抄薄片，利用實驗冷卻壓延機以 65kgf/cm 進行壓延處理。

[0116] 針對以此方式所得到的手抄薄片來評估以下的項目。

- 秤量：JIS P 8124：1998
- 厚度：JIS P 8118：1998

- 密度：由厚度、秤量之測定值來算出
- 灰分：JIS P 8251：2003
- 白色度：JIS P 8212：1998
- 不透明度：JIS P 8149：2000
- 透氣阻抗度：JIS P 8117：2009
- 平滑度：JIS P 8155：2010

[0117] 雖將結果顯示於以下之表中，但於摻合有（1）碳酸鈣/紙漿複合體的情況，若與摻合有（2）碳酸鈣微粒子或（3）輕質碳酸鈣的情況進行比較，則其因摻合率所導致之不透明度的變化小，即使摻合高達灰分 50% 也會與 LBKP100%時為大致同等之不透明度。

[0118] 又，藉由高摻合（1），與摻合有（2）或（3）時進行比較，其透氣阻抗度提高。進而，灰分良率係（1）及（2）比（3）概算高 10 點以上。

[0119]

【表 5】

測試No		1	2	3	4	5	6	7	8
灰分		0%	20%			30%	50%		
填料		無	輕質碳酸鈣	CV碳酸鈣	複合體	CV碳酸鈣	輕質碳酸鈣	CV碳酸鈣	複合體
秤量	g/m ²	63.7	64.2	63.8	64.0	62.3	59.9	61.4	61.9
紙厚	μm	114	120	112	108	106	118	101	93
密度	g/cm ³	0.56	0.53	0.57	0.59	0.59	0.51	0.61	0.67
灰分	%	0.3	20.2	19.2	20.7	29.3	47.9	48.7	50.2
白色度	%	85.0	88.8	87.8	87.0	88.9	91.6	90.7	89.4
不透明度	%	76.6	86.7	83.4	78.4	85.1	90.8	87.4	78.2
紙厚(壓延後)	μm	84.5	78.0	75.8	75.3	69.3	65.0	61.5	61.5
密度(壓延後)	g/cm ³	0.76	0.83	0.84	0.85	0.90	0.92	1.00	1.01
白色度(壓延後)	%	82.2	86.4	84.7	83.9	85.2	89.0	85.7	85.1
不透明度(壓延後)	%	76.6	86.1	81.2	78.0	81.6	89.8	80.7	76.0
S值	m ² /kg	39.2	71.0	57.1	43.7	65.1	108.4	78.2	45.6
透氣阻抗度	sec	6	4	10	13	14	4	30	67
平滑度	sec	6	8	8	6	10	9	14	7
灰分良率(概算)	%	-	47.7	85.2	78.4	83.6	64.5	74.0	80.3

[0120]

實驗 5：複合體薄片之製造與評估（其 2）

<實驗 5-1>

使用樣品 C11、C12 之複合體，與實驗 2 相同地進行手抄，製作出複合體薄片。又，除了 C11、C12 以外亦併用 C1 來製作出複合體薄片。但，針對所使用之藥品，係使用凝結劑（Catiofast SF，BASF 製，添加對固體成分 600ppm）、陽離子性良率提昇劑（ND300，HYMO 製，添加對固體成分 100ppm）、陰離子性良率提昇劑（FA230，HYMO 製，添加對固體成分 100ppm）。

[0121] 於使用任一複合體的情況中皆可製造複合體薄片。雖將由 C11 及 C12 所製造的薄片之電子顯微鏡照片分別顯示於第 29 圖、第 30 圖，但可製造灰分 79%以上之化學纖維與碳酸鈣的複合體薄片。

[0122]

【表 6】

樣品 #		C11 聚烯烴複合體 (無壓延)	C12 Lyocell 複合體 (無壓延)	C11+C1 聚烯烴複合體 +LBKP複合體 (有壓延)	C12+C1 Lyocell 複合體 +LBKP複合體 (有壓延)
秤量	g/m ²	277	135	214	240
紙厚	μm	367	208	198	221
密度	g/cm ³	0.75	0.65	1.08	1.09
灰分	%	85.5	79.7	61.6	66.5
白色度	%	96.0	94.0	90.4	90.4
不透明度	%	98.9	92.6	96.9	97.3
透氣阻抗度	sec	687	1	773	498
平滑度	sec	1	2	209	206

※ 紙厚係以100kPa測定

[0123]

<實驗 5-2>

使在紙漿纖維的內部亦有碳酸鈣與二氧化矽析出的樣子。

[0128]

【表 8】

樣品 #		C6 矽酸 前添加	C7 矽酸添加(使用明礬)	C8 矽酸 後添加
無壓延	秤量 g/m ²	62.0	71.1	62.6
	灰分 %	68.2	70.3	58.3
	紙厚 μ m	130	153	132
	密度 g/cm ³	0.48	0.46	0.48
	不透明度 %	89.1	87.9	89.0
壓延後	紙厚 μ m	72	85	68
	密度 g/cm ³	0.86	0.84	0.92
	不透明度 %	90.6	90.3	83.1

※ 紙厚係以50kPa測定。

[0129]

實驗 6：複合體薄片之製造與評估（其 3）

<實驗 6-1>

使用抄紙機來製作複合體薄片。具體而言，將樣品 C2 及 LBKP/NBKP 之混合紙漿（重量比：8/2，CSF：50ml）以長網抄紙機予以薄片化。此時，以對固體成分計添加 200ppm 之兩性良率提昇劑（KYESLOC PR-AM7，協和產業）。可藉由於原料使用複合體，以造紙機製造灰分約 53%之薄片，並將所得到的薄片進行連續捲取，予以捲筒化。又，所得到的複合體薄片，與僅有紙漿之薄片相比較，其質感佳，且平滑度或透氣阻抗度高。

[0130]

<實驗 6-2>

使用 LBKP（CSF=400ml，4000g）與氫氧化鈣（12400g），並將水性懸浮液的總量設為 400ml，除此之外，與 C2 相

1010) 0.8g。又，此時，添加離子交換水，使固體成分成為 50%的方式進行調整。充分混合後，一邊以雙軸混練機使水分蒸發一邊進行熔融混練，製作出複合物之錠。

[0133] 接著，藉由射出成型機將此錠成型為啞鈴狀，來測定混練樹脂的強度等。關於混練樹脂的物性，係完全根據 JIS K7161 進行測定。

[0134]

<填料>

對於下述之樣品，添加以對固體成分計為 3%之在 90℃之溫水（50mL）溶解後的油酸鈉，以實驗室混合器進行攪拌 5 分鐘，藉此而使各樣品之表面疏水化。於本實驗中，係使用經上述方式疏水化後的填料。

- 輕質碳酸鈣微粒子（平均粒徑：約 100nm，記載於上述實驗 4）

- 輕質碳酸鈣（粒徑 3.5 μ m）
- 輕質碳酸鈣/纖維複合體（在實驗 1-2 進行合成）
- 輕質碳酸鈣及纖維素奈米纖維（分別進行添加）
- 纖維素奈米纖維（記載於上述實驗 1）

[0135] 將結果顯示於以下之表。由表所得以明瞭般，藉由於樹脂中摻合本發明之碳酸鈣微粒子作為填料，而可增大破裂時之延展。

[0136]

【表 1 0】

	空白 (無填料)	# 1	# 2	# 3	# 4
輕質碳酸鈣微粒子 (平均粒徑：約100nm)		30			
碳酸鈣(粒徑：3.5 μ m)			30		20
纖維素奈米纖維(CNF)					10
輕質碳酸鈣微粒子/CNF複合體				30	
拉伸降伏應力	32.0	31.4	35.0	34.1	34.9
拉伸彈性率	1.2	1.8	1.9	1.8	1.9
拉伸破裂點延伸度	11	2.8	3.6	4.9	4.2

201542902

發明摘要

※申請案號：104110635

D04H 1/413 (2012.01)

※申請日：104年03月31日

※IPC分類：D21H 17/70 (2006.01)

D21H 23/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

碳酸鈣微粒子與纖維之複合體、以及其製造方法

【中文】

本發明之課題為提供一種製造平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣粒子與纖維之複合體的技術。

本發明之解決手段為藉由於反應容器內一邊噴射液體一邊於包含纖維之溶液中合成碳酸鈣，而能夠有效率地合成平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣微粒子與纖維之複合體。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(4)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣粒子與纖維之複合體的製造方法，其係包含於反應容器內一邊噴射液體一邊於包含纖維的溶液中合成碳酸鈣的步驟。

2. 如請求項 1 之製造方法，其中碳酸鈣粒子之平均一次粒徑為 300nm 以下。

3. 如請求項 1 或 2 之製造方法，其係在空穴氣泡（cavitation bubble）之存在下，使消石灰之水性懸浮液與包含二氧化碳之氣體進行反應。

4. 如請求項 1~3 中任一項之製造方法，其係藉由於反應容器內噴射液體而產生空穴氣泡。

5. 如請求項 1~4 中任一項之製造方法，其中，前述纖維為化學纖維、再生纖維或天然纖維。

6. 如請求項 1~4 中任一項之製造方法，其中，前述纖維為紙漿纖維。

7. 如請求項 1~6 中任一項之製造方法，其係藉由於反應容器內噴射消石灰之水性懸浮液而產生空穴氣泡。

8. 如請求項 1~7 中任一項之製造方法，其係使用從前述反應容器循環後的反應液作為消石灰之水性懸浮液。

9. 如請求項 1~8 中任一項之製造方法，其係進一步包含將複合體改質的步驟。

10. 一種複合體，其係平均一次粒徑為未滿 $1\mu\text{m}$ 之碳酸鈣粒子與纖維之複合體。

11. 如請求項 10 之複合體，其中，碳酸鈣粒子之平

均一次粒徑為 200nm 以下。

12. 如請求項 10 或 11 之複合體，其中，前述纖維為化學纖維、再生纖維或天然纖維。

13. 如請求項 10 或 11 之複合體，其中，前述纖維為紙漿纖維。

14. 如請求項 10～13 中任一項之複合體，其中，前述碳酸鈣粒子與前述纖維之重量比為 5：95～95：5。

15. 如請求項 10～14 中任一項之複合體，其係被改質者。

16. 一種製品，其係包含如請求項 10～15 中任一項之複合體。

17. 如請求項 16 之製品，其中，前述製品為薄片。

18. 如請求項 16 之製品，其中，前述製品係摻合有前述複合體作為內添填料的紙。

19. 如請求項 16 之製品，其中，前述製品係摻合有前述複合體的塗料。

20. 如請求項 16 之製品，其中，前述製品係將前述複合體與樹脂混合而成的樹脂混合物。

