

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6059281号  
(P6059281)

(45) 発行日 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)

(24) 登録日 平成28年12月16日 (2016. 12. 16)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>CO 1 F 11/18 (2006. 01)</b>	C O 1 F 11/18 D
<b>D 2 1 H 17/69 (2006. 01)</b>	D 2 1 H 17/69
<b>D 2 1 H 17/67 (2006. 01)</b>	D 2 1 H 17/67

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2015-73419 (P2015-73419)	(73) 特許権者	000183484
(22) 出願日	平成27年3月31日 (2015. 3. 31)		日本製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2015-199658 (P2015-199658A)		東京都北区王子1丁目4番1号
(43) 公開日	平成27年11月12日 (2015. 11. 12)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成28年7月14日 (2016. 7. 14)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	特願2014-73570 (P2014-73570)	(74) 代理人	100126985
(32) 優先日	平成26年3月31日 (2014. 3. 31)		弁理士 中村 充利
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100141265
(31) 優先権主張番号	特願2014-73629 (P2014-73629)		弁理士 小笠原 有紀
(32) 優先日	平成26年3月31日 (2014. 3. 31)	(74) 代理人	100129311
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 新井 規之
早期審査対象出願		(72) 発明者	福岡 萌
			東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を含む製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均一次粒子径が 1  $\mu$ m 未満の炭酸カルシウム粒子と繊維との複合体を含む製品。

【請求項 2】

炭酸カルシウム粒子の平均一次粒子径が 200 nm 以下である、請求項 1 に記載の製品

。

【請求項 3】

前記繊維が、化学繊維、再生繊維または天然繊維である、請求項 1 または 2 に記載の製品。

【請求項 4】

前記繊維がパルプ繊維である、請求項 1 または 2 に記載の製品。

【請求項 5】

前記複合体が改質されている、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製品。

【請求項 6】

前記製品がシートである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製品。

【請求項 7】

前記製品が、前記複合体を内添填料として配合した紙である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製品。

【請求項 8】

前記製品が、前記複合体を配合した塗料である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製品

10

20

。

## 【請求項 9】

前記製品が、前記複合体を樹脂に混練して得られる混練樹脂である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を含む製品およびその製造方法に関する。特に本発明は、平均一次粒子径が  $1 \mu\text{m}$  未満の炭酸カルシウム微粒子が繊維表面に付着した複合体を含有する製品に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、炭酸カルシウムは、天然の石灰石や風化貝殻などを原料として物理的に粉碎分級して製造する「天然炭酸カルシウム」と、石灰石を原料として化学的に反応させて製造する「合成炭酸カルシウム」（軽質炭酸カルシウム）とに大きく分けられる。そして、合成炭酸カルシウムの合成法としては、炭酸ガス法、石灰・ソーダ法、ソーダ法が知られており、石灰・ソーダ法およびソーダ法は特殊な用途に一部利用されるものの、工業的な炭酸カルシウムの合成は炭酸ガス法によって行われるのが一般的である。

## 【0003】

炭酸ガス法による炭酸カルシウムの合成は、生石灰と炭酸ガスとを反応させることにより行われ、一般に、生石灰  $\text{CaO}$  に水を加えて消石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を得る消和工程と、消石灰に炭酸ガス  $\text{CO}_2$  を吹き込んで炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  を得る炭酸化工程とを有する。今日では、炭酸カルシウムの合成工程、特に炭酸化工程の反応条件を制御することによって、生成物である炭酸カルシウムの粒子形状や粒子径などをコントロールする技術が種々提案されている。

20

## 【0004】

また、パルプなどの繊維上に炭酸カルシウムを析出させる技術についても種々提案されている。特許文献 1 は、結晶質の炭酸カルシウムが繊維上に機械的に結合した複合体が記載されている。また、特許文献 2 には、パルプ懸濁液中で炭酸ガス法により炭酸カルシウムを析出させることによって、パルプと炭酸カルシウムの複合体を製造する技術が記載されている。特許文献 3 には、紙と板紙用として多量の填料を繊維に加えて古紙繊維の白色度と清浄度を向上させる方法であって、古紙パルプのスラリーを気体 - 液体接触装置に送って、流れに逆らってアルカリ塩のスラリーを流れの方向にパルプを接解領域において接解させると共に適当な反応性ガスを送り沈降性填料と混ぜることによって繊維表面に填料を付着させる技術が記載されている。

30

## 【0005】

さらに、特許文献 4・5 には、繊維ウェブ（湿紙）を形成させる工程において炭酸カルシウムを析出させることによって、炭酸カルシウムが効率的に取り込まれた繊維ウェブを製造する技術が開示されている。

## 【先行技術文献】

40

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開平 06 - 158585 号公報

【特許文献 2】米国特許第 5679220 号

【特許文献 3】米国特許第 5665205 号

【特許文献 4】特表 2013 - 521417 号公報

【特許文献 5】米国特許公開第 2011 / 0000633 号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

50

本発明の課題は、炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を含む製品を提供することである。

【0008】

一般に炭酸カルシウムは、その一次粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満、特に200 nm未満まで小さくなると、凝集力が強く分散状態で乾燥させることが難しくなり、また、濃縮も困難になる。そのため、炭酸カルシウム微粒子を液中で合成しても、そのハンドリングが容易でなく、種々の用途に活用しにくかった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、繊維の存在下で炭酸カルシウム微粒子を合成することによって、一次粒子径の小さい炭酸カルシウム微粒子が繊維と安定した複合体が得られ、この複合体がユニークな特性を有することを見いだした。さらには、炭酸カルシウム微粒子を繊維に添加すると、自己定着性が高いために容易に複合化できることを見いだした。これらの炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体は、繊維に付着している炭酸カルシウム微粒子の形状が極めて均一であり、比表面積が大きく繊維にユニークな特性を付与していた。そこで、これらの複合体を種々の形状に加工、あるいは、これらの複合体を充填剤として使用して、この複合体を含む製品を得ることに成功した。

【0010】

すなわち、本発明は、これに制限されるものでないが、以下の発明を包含する。

(1) 平均一次粒子径が1  $\mu\text{m}$ 未満の炭酸カルシウム粒子と繊維との複合体を含む製品

(2) 炭酸カルシウム粒子の平均粒一次子径が200 nm以下である、(1)に記載の製品。

(3) 前記繊維が、化学繊維、再生繊維または天然繊維である、(1)または(2)に記載の製品。

(4) 前記繊維がパルプ繊維である、(1)または(2)に記載の製品。

(5) 前記製品がシートである、(1)～(4)のいずれかに記載の製品。

(6) 前記製品が、前記複合体を内添填料として配合した紙である、(1)～(5)のいずれかに記載の製品。

(7) 前記製品が、前記複合体を樹脂に混練して得られる混練樹脂である、(1)～(5)のいずれかに記載の製品。

(8) 前記複合体が改質されている、(1)～(7)のいずれかに記載の製品。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、平均粒一次子径が1  $\mu\text{m}$ 未満の炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を含有する製品が提供される。前記製品が、前記複合体を内添填料として配合した紙である場合、透気抵抗度が高く、かつ、灰分の歩留が高い紙を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明の実施例で用いた反応装置を示す概略図である。

【図2】図2は、実験1で使用した表面をマイクロフィブリル化した広葉樹パルプ繊維(CV処理パルプ)の電子顕微鏡写真である(倍率:200倍)。

【図3】図3は、実験1で使用したセルロースナノファイバーの電子顕微鏡写真である(倍率:200倍)。

【図4】図4は、実験1で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維(CV処理パルプ)との複合体の電子顕微鏡写真である(倍率:左10000倍、右50000倍)。

【図5】図5は、実験1で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維(セルロースナノファイバー:CNF)との複合体の電子顕微鏡写真である(倍率:左10000倍、右50000倍)。

【図6】図6は、実験1で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維(TMP)との複合体の

10

20

30

40

50

電子顕微鏡写真である（倍率：2000倍）。

【図7】図7は、実験1で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維（CV処理した麻パルプ）との複合体の電子顕微鏡写真である（倍率：2000倍）。

【図8】図8は、実験2のシート#1の断面写真である（倍率：左500倍、右5000倍）。

【図9】図9は、実験2のシート#4の表面写真である（倍率：左から100倍、3000倍、50000倍）。

【図10】図10は、実験2のシート#5の表面写真である（倍率：左から100倍、3000倍、50000倍）。

【図11】図11は、実験2のシート#6の断面写真である（倍率：左500倍、右5000倍）。 10

【図12】図12は、実験2のシート7の断面図である（倍率：左から、1000倍、5000倍、10000倍）。

【図13】図13は、実験2のシート8の断面図である（倍率：左から、1000倍、5000倍、10000倍）。

【図14】図14は、実験3-1（サンプルC0）の電子顕微鏡写真である（倍率：2000倍）。

【図15】図15は、実験3-2（サンプルC1）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図16】図16は、実験3-3（サンプルC2）の電子顕微鏡写真である（倍率：50000倍）。 20

【図17】図17は、実験3-4（サンプルC3）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図18】図18は、実験3-5（サンプルC4）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図19】図19は、実験3-6（サンプルC5）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図20】図20は、実験3-7（サンプルC6）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図21】図21は、実験3-8（サンプルC7）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。 30

【図22】図22は、実験3-9（サンプルC8）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図23】図23は、実験3-11（サンプルC10）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図24】図24は、実験3-12（サンプルC11）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図25】図25は、実験3-13（サンプルC12）の電子顕微鏡写真である（倍率：左から、2000倍、10000倍、50000倍）。

【図26】図26は、C11から製造した複合体シートの電子顕微鏡写真である（実験5-1、倍率：500倍）。 40

【図27】図27は、C12から製造した複合体シートの電子顕微鏡写真である（実験5-1、倍率：500倍）。

【図28】図28は、C6から製造した複合体シートの断面写真である（実験5-3、倍率：左から、500倍、5000倍）。

【図29】図29は、C8から製造した複合体シートの断面写真である（実験5-3、倍率：左から、500倍、5000倍）。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を含む製品に関する。

## 【0014】

炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体

本発明で使用する複合体は、繊維を含有する溶液においてキャピテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成することによって得られる、炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体である。

## 【0015】

本発明で使用する平均粒子径の小さい炭酸カルシウムと繊維との複合体において、炭酸カルシウム微粒子の平均一次粒子径は1  $\mu\text{m}$ 未満であるが、本発明によれば、平均粒子径が500 nm未満の炭酸カルシウムや平均粒子径が200 nm未満の炭酸カルシウム、さらには100 nm以下の炭酸カルシウムを製造することも可能である。また、炭酸カルシウム微粒子の平均一次粒子径は10 nm以上とすることも可能である。

10

## 【0016】

本発明によって得られた複合体は、種々の用途に用いることができ、例えば、紙、繊維、セルロース系複合材料、フィルター材料、塗料、プラスチックやその他の樹脂、ゴム、エラストマー、セラミック、ガラス、タイヤ、建築材料（アスファルト、アスベスト、セメント、ボード、コンクリート、れんが、タイル、合板、繊維板など）、各種担体（触媒担体、医薬担体、農薬担体、微生物担体など）、吸着剤（不純物除去、消臭、除湿など）、しわ防止剤、粘土、研磨材、改質剤、補修材、断熱材、防湿材、撥水材、耐水材、遮光材、シーラント、シールド材、防虫剤、接着剤、インキ、化粧料、医用材料、ペースト材料等のあらゆる用途に広く使用することができる。また、前記用途における各種充填剤、コーティング剤などに用いることができる。中でも、本発明の複合体は、製紙用途に適しやすく、例えば、印刷用紙、新聞紙、インクジェット用紙、PPC用紙、クラフト紙、上質紙、コート紙、微塗工紙、包装紙、薄葉紙、色上質紙、キャストコート紙、ノンカーボン紙、ラベル用紙、感熱紙、各種ファンシーペーパー、水溶紙、剥離紙、工程紙、壁紙用原紙、不燃紙、難燃紙、積層板原紙、バッテリー用セパレータ、クッション紙、トレーシングペーパー、含浸紙、ODP用紙、建材用紙、化粧材用紙、封筒用紙、テープ用紙、熱交換用紙、化繊紙、滅菌紙、耐水紙、耐油紙、耐熱紙、光触媒紙、化粧紙（脂取り紙など）、各種衛生紙（トイレットペーパー、ティッシュペーパー、ワイパー、おむつ、生理用品等）、たばこ用紙、板紙（ライナー、中芯原紙、白板紙など）、紙皿原紙、カップ原紙、ベーキング用紙、研磨紙、合成紙などが挙げられる。すなわち、本発明によれば、一次粒子径が小さくかつ粒度分布の狭い炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を得ることができるため、1  $\mu\text{m}$ 超の粒子径を有していた従来の製紙用炭酸カルシウムとは異なった特性を発揮させることができる。更には、一次粒子径の小さい炭酸カルシウムを繊維に単に配合した場合と異なり、炭酸カルシウムがシートに歩留り易いだけでなく、凝集せずに均一に分散したシートを得ることができる。この時、炭酸カルシウムは繊維の外表面・ルーメンの内側に定着するだけでなく、ミクロフィブリルの内側にも生成することが電子顕微鏡観察の結果から明らかとなっている。

20

30

## 【0017】

また、本発明によって得られる炭酸カルシウムを使用する際には、一般に無機填料及び有機填料と呼ばれる粒子や、各種繊維を併用することができる。例えば、無機填料として、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム）、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、クレー（カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン）、タルク、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、二酸化チタン、ケイ酸ナトリウムと珪酸から製造されるシリカ（ホワイトカーボン、シリカ/炭酸カルシウム複合体、シリカ/二酸化チタン複合体）、白土、ベントナイト、珪藻土、硫酸カルシウム、ゼオライト、脱墨工程から得られる灰分を再生して利用する無機填料および再生する過程でシリカや炭酸カルシウムと複合体を形成した無機填料などが挙げられる。炭酸カルシウム-シリカ複合物としては、炭酸カルシウムおよび/または軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物以外に、ホワイトカーボンのような非晶質シリカを併用しても良い。有機填料としては、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノ

40

50

ール樹脂、微小中空粒子、アクリルアミド複合体、木材由来の物質（微細繊維、マイクロファイブリル繊維、粉体ケナフ）、変性不溶化デンプン、未糊化デンプンなどが挙げられる。繊維としては、セルロースなどの天然繊維はもちろん、石油などの原料から人工的に合成される合成繊維、さらには、レーヨンやリヨセルなどの再生繊維（半合成繊維）、さらには無機繊維などを制限なく使用することができる。天然繊維としては上記の他にウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維やアルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維等が挙げられる。セルロース系の原料としては、パルプ繊維（木材パルプや非木材パルプ）、バクテリアセルロースが例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラマツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラマツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、スプルース、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。木材原料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グライNDER等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ等が例示される。木材パルプ及び非木材パルプは、未叩解及び叩解のいずれでもよい。合成繊維としてはポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、半合繊維としてはレーヨン、アセテートなどが挙げられ、無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などが挙げられる。以上について、これらは単独でも2種類以上の組み合わせで用いても構わない。

#### 【0018】

本発明の複合体を構成する炭酸カルシウムの平均粒子径や形状等は、電子顕微鏡による観察により確認することができる。さらに、炭酸カルシウムを合成する際の条件を調整することによって、種々の大きさや形状を有する炭酸カルシウム微粒子を繊維と複合体化することができる。

#### 【0019】

##### キャビテーション気泡

本発明に係る複合体を製造する場合、キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成する。本発明においてキャビテーションとは、流体の流れの中で圧力差により短時間に泡の発生と消滅が起きる物理現象であり、空洞現象とも言われる。キャビテーションによって生じる気泡（キャビテーション気泡）は、流体の中で圧力がごく短時間だけ飽和蒸気圧より低くなったとき、液体中に存在する100ミクロン以下のごく微小な「気泡核」を核として生じる。

#### 【0020】

本発明においてキャビテーション気泡は、公知の方法によって反応容器内に発生させることができる。例えば、流体を高圧で噴射することによってキャビテーション気泡を発生させること、流体内で高速で攪拌することによってキャビテーションを発生させること、流体内で爆発を生じさせることによってキャビテーションを発生させること、超音波振動子によってキャビテーションを発生させること（パイプトラリー・キャビテーション）などが考えられる。

#### 【0021】

特に本発明においては、キャビテーション気泡の発生と制御が容易なため、流体を高圧で噴射することによってキャビテーション気泡を発生させることが好ましい。この態様では、ポンプなどを用いて噴射液体を圧縮し高速でノズルなどを介して噴射することによ

て、ノズル近傍での極めて高いせん断力と急激な減圧による液体自体の膨張と同時にキャビテーション気泡が発生する。流体噴流による方法は、キャビテーション気泡の発生効率がよく、より強力な崩壊衝撃力を持つキャビテーション気泡を発生させることができる。本発明においては、炭酸カルシウムを合成する際に制御されたキャビテーション気泡を存在させるものであって、流体機械に自然発生的に生じる制御不能の害悪をもたらすキャビテーション気泡と明らかに異なる。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明においては、原料などの反応溶液をそのまま噴射液体として用いてキャビテーションを発生させることもできるし、反応容器内に何らかの流体を噴射してキャビテーション気泡を発生させることもできる。液体噴流が噴流をなす流体は、流動状態であれば液体、気体、粉体やパルプ等の固体の何れでもよく、またそれらの混合物であってもよい。更に必要であれば上記の流体に、新たな流体として、炭酸ガスなど、別の流体を加えることができる。上記流体と新たな流体は、均一に混合して噴射してもよいが、別個に噴射してもよい。

#### 【 0 0 2 3 】

液体噴流とは、液体または液体の中に固体粒子や気体が分散あるいは混在する流体の噴流であり、パルプや無機物粒子のスラリーや気泡を含む液体噴流のことをいう。ここで云う気体は、キャビテーションによる気泡を含んでいてもよい。

#### 【 0 0 2 4 】

キャビテーションは液体が加速され、局所的な圧力がその液体の蒸気圧より低くなったときに発生するため、流速及び圧力が特に重要となる。このことから、キャビテーション状態を表わす基本的な無次元数、キャビテーション数 (Cavitation Number) は次の数式 1 のように定義される (加藤洋治編「新版キャビテーション・基礎と最近の進歩」、槇書店、1999年)。

#### 【 0 0 2 5 】

##### 【数 1】

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

#### 【 0 0 2 6 】

ここで、キャビテーション数が大きいということは、その流れ場がキャビテーションを発生し難い状態にあることを示す。特にキャビテーション噴流のようなノズルあるいはオリフィス管を通してキャビテーションを発生させる場合は、ノズル上流側圧力  $p_1$ 、ノズル下流側圧力  $p_2$ 、試料水の飽和蒸気圧  $p_v$  から、キャビテーション数は下記式 (2) のように書きかえることができ、キャビテーション噴流では、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_v$  間の圧力差が大きく、 $p_1 - p_2 - p_v$  となることから、キャビテーション数はさらに以下の数式 2 のように近似することができる (H. Soyama, J. Soc. Mat. Sci. Japan, 47(4), 381, 1998)。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 【数 2】

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

#### 【 0 0 2 8 】

本発明におけるキャビテーションの条件は、上述したキャビテーション数が 0.001 以上 0.5 以下であることが望ましく、0.003 以上 0.2 以下であることが好ましく、0.01 以上 0.1 以下であることが特に好ましい。キャビテーション数が 0.001 未満である場合、キャビテーション気泡が崩壊する時の周囲との圧力差が低いため効果が小さくなり、0.5 より大である場合は、流れの圧力差が低くキャビテーションが発

10

20

30

40

50

生し難くなる。

【0029】

また、ノズルまたはオリフィス管を通じて噴射液を噴射してキャビテーションを発生させる際には、噴射液の圧力（上流側圧力）は0.01MPa以上30MPa以下であることが望ましく、0.7MPa以上20MPa以下であることが好ましく、2MPa以上15MPa以下がより好ましい。上流側圧力が0.01MPa未満では下流側圧力との間で圧力差を生じ難く作用効果は小さい。また、30MPaより高い場合、特殊なポンプ及び圧力容器を必要とし、消費エネルギーが大きくなることからコスト的に不利である。一方、容器内の圧力（下流側圧力）は静圧で0.005MPa以上0.9MPa以下が好ましい。また、容器内の圧力と噴射液の圧力との比は0.001～0.5の範囲が好ましい。

10

【0030】

噴射液の噴流の速度は1m/秒以上200m/秒以下の範囲であることが望ましく、20m/秒以上100m/秒以下の範囲であることが好ましい。噴流の速度が1m/秒未満である場合、圧力低下が低く、キャビテーションが発生し難いため、その効果は弱い。一方、200m/秒より大きい場合、高圧を要し特別な装置が必要であり、コスト的に不利である。

【0031】

本発明におけるキャビテーション発生場所は、炭酸カルシウムを合成する反応容器内に発生させればよい。また、ワンパスで処理することも可能であるが、必要回数だけ循環することもできる。さらに複数の発生手段を用いて並列で、あるいは順列で処理することができる。

20

【0032】

キャビテーションを発生させるための液体の噴射は、大気開放の容器の中でなされても良いが、キャビテーションをコントロールするために圧力容器の中でなされるのが好ましい。

【0033】

液体噴射によってキャビテーションを発生させる場合、反応溶液である消石灰の水性懸濁液の固形分濃度は30重量%以下であることが好ましく、20重量%以下がより好ましい。このような濃度であると、キャビテーション気泡を反応系に均一に作用させやすくなるためである。また、反応溶液である消石灰の水性懸濁液は、反応効率の点から、固形分濃度が0.1重量%以上であることが好ましい。

30

【0034】

本発明において、反応液のpHは、反応開始時は塩基性側であるが炭酸化反応が進行するにしたがって中性に変化する。したがって、反応液のpHをモニターすることによって反応を制御することができる。

【0035】

本発明では、液体の噴射圧力を高めることで、噴射液の流速が増大し、これに伴って圧力が低下し、より強力なキャビテーションが発生させることができる。また、反応容器内の圧力を加圧することで、キャビテーション気泡が崩壊する領域の圧力が高くなり、気泡と周囲の圧力差が大きくなるため気泡は激しく崩壊し衝撃力を大きくすることができる。更には導入する炭酸ガスの溶解と分散を促進することができる。反応温度は0℃以上90℃以下であることが好ましく、特に10℃以上60℃以下であることが好ましい。一般には、融点と沸点の中間点で衝撃力が最大となると考えられることから、水性溶液の場合、50℃前後が好適であるが、それ以下の温度であっても、蒸気圧の影響を受けないため、上記の範囲であれば高い効果が得られる。

40

【0036】

本発明においては、界面活性剤を添加することでキャビテーションを発生させるために必要なエネルギーを低減することができる。使用する界面活性剤としては、公知または新規の界面活性剤、例えば、脂肪酸塩、高級アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸などのアルキレンオキシド付加物など

50



の非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これらの単一成分からなるものでも、2種以上の成分の混合物でも良い。添加量は噴射液及び/または被噴射液の表面張力を低下させるために必要な量であればよい。

#### 【0037】

本発明に係る複合体は、繊維を含む溶液中でキャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウム微粒子を合成して得られる。ここで、炭酸カルシウムの合成方法は、公知の方法によることができる。例えば、炭酸ガス法、可溶性塩反応法、石灰・ソーダ法、ソーダ法などによって炭酸カルシウムを合成することができ、好ましい態様において、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する。

10

#### 【0038】

一般に、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを製造する場合、カルシウム源として石灰（ライム）が使用され、生石灰 $\text{CaO}$ に水を加えて消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を得る消和工程と、消石灰に炭酸ガス $\text{CO}_2$ を吹き込んで炭酸カルシウム $\text{CaCO}_3$ を得る炭酸化工程とによって炭酸カルシウムが合成される。この際、生石灰に水を加えて調製した消石灰の懸濁液をスクリーンに通して、懸濁液中に含まれる低溶解性の石灰粒を除去してもよい。また、消石灰を直接カルシウム源としてもよい。本発明において炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する場合、キャビテーション気泡の存在下で炭酸化反応を行えばよい。

#### 【0039】

一般に、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを製造する際の反応容器（炭酸化反応機：カーボネーター）として、ガス吹き込み型カーボネーターと機械攪拌型カーボネーターが知られている。ガス吹き込み型カーボネーターでは、消石灰懸濁液（石灰乳）を入れた炭酸化反応槽に炭酸ガスを吹き込み、消石灰と炭酸ガスとを反応させるが、単純に炭酸ガスを吹き込むだけでは気泡の大きさを均一かつ微細に制御することが難しく、反応効率の点からは制限がある。一方、機械攪拌型カーボネーターでは、カーボネーター内部に攪拌機を設け、その攪拌機の近くに炭酸ガスを導入することによって、炭酸ガスを細かな気泡とし、消石灰と炭酸ガスとの反応効率を向上させている（『セメント・セッコウ・石灰ハンドブック』技報堂出版、1995年、495頁）。

20

#### 【0040】

しかし、機械攪拌型カーボネーターのように、炭酸化反応槽内部に設けた攪拌機で攪拌を行う場合、反応液の濃度が高かったり炭酸化反応が進むと反応液の抵抗が大きく十分な攪拌が困難になるため炭酸化反応を的確に制御することが難しかったり、十分な攪拌を行うには攪拌機に相当な負荷がかかりエネルギー的に不利となることがあった。また、ガスの吹込口がカーボネーターの下部にあり、攪拌をよくするために攪拌機の羽根がカーボネーターの底部の近くに設置されている。溶解性が低いライムスクリーン残渣は沈降が速いために、常に底部に滞留しており、ガス吹込口を塞いだり、攪拌機のバランスを崩したりする。さらに、従来の方法では、カーボネーターに加えて、攪拌機や、カーボネーターに炭酸ガスを導入するための設備が必要であり、設備面でもコストがかかるものであった。そして、機械攪拌型カーボネーターでは、攪拌機の近くに供給した炭酸ガスを攪拌機によって細かくすることによって消石灰と炭酸ガスとの反応効率を向上させるものの、反応液の濃度が高い場合などは十分に炭酸ガスを微細化できず、炭酸化反応の面でも、生成する炭酸カルシウムの形態等を正確に制御することが難しいことがあった。本発明においては、キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成することによって、効率的に炭酸化反応を進行させ、均一な炭酸カルシウム微粒子を繊維上に製造することが可能になる。特に噴流キャビテーションを用いることで、羽根などの機械的な攪拌機なしに、十分な攪拌を行うことができる。本発明においては、従来からの公知の反応容器を用いることができ、もちろん、上述したようなガス吹き込み型カーボネーターや機械攪拌型カーボネーターを問題なく使用することができ、これらの容器にノズルなどを用いた噴流キャビテーションを組合せても良い。

30

40

#### 【0041】

50

炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する場合、消石灰の水性懸濁液の固形分濃度は、好ましくは0.1～40重量%、より好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1～20重量%程度である。固形分濃度が低いと反応効率が低く、製造コストが高くなり、固形分濃度が高すぎると流動性が悪くなり、反応効率が落ちる。本発明においては、キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成するため、固形分濃度の高い懸濁液（スラリー）を用いても、反応液と炭酸ガスを好適に混合することができる。

#### 【0042】

消石灰を含む水性懸濁液としては、炭酸カルシウム合成に一般に用いられるものを使用でき、例えば、消石灰を水に混合して調製したり、生石灰（酸化カルシウム）を水で消和（消化）して調製することができる。消和する際の条件は特に制限されないが、例えば、CaOの濃度は0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、温度は20～100、好ましくは30～100とすることができる。また、消和反応槽（スレーカー）での平均滞留時間も特に制限されないが、例えば、5分～5時間とすることができ、2時間以内とすることが好ましい。当然であるが、スレーカーはバッチ式であっても連続式であってもよい。なお、本発明においては炭酸化反応槽（カーボネーター）と消和反応槽（スレーカー）とを別々にしてもよく、また、1つの反応槽を炭酸化反応槽および消和反応槽として用いてもよい。

#### 【0043】

本発明においては、懸濁液の調製などに水を使用するが、この水としては、通常の水道水、工業用水、地下水、井戸水などを用いることができる他、イオン交換水や蒸留水、超純水、工業廃水、炭酸化工程で得られた炭酸カルシウムスラリーを分離・脱水する際に得られる水を好適に用いることができる。

#### 【0044】

また本発明においては、炭酸化反応槽の反応液を循環させて水酸化カルシウムを含む液体として使用することができる。このように反応液を循環させて、反応液と炭酸ガスとの接触を増やすことにより、反応効率を上げることができる。

#### 【0045】

本発明においては、二酸化炭素（炭酸ガス）を含む気体が反応容器に吹き込まれ、反応液と混合される。本発明によれば、ファン、ブロウなどの気体供給装置がなくとも炭酸ガスを反応液に供給することができ、しかも、キャビテーション気泡によって炭酸ガスが微細化されるため炭酸化反応を効率よく行うことができる。

#### 【0046】

本発明において、二酸化炭素を含む気体の二酸化炭素濃度に特に制限はないが、二酸化炭素濃度が高い方が好ましい。また、インジェクターに導入する炭酸ガスの量に制限はなく適宜選択することができるが、例えば、消石灰1kgあたり100～10000L/時の流量の炭酸ガスを用いると好ましい。

#### 【0047】

本発明の二酸化炭素を含む気体は、実質的に純粋な二酸化炭素ガスでもよく、他のガスとの混合物であってもよい。例えば、二酸化炭素ガスの他に、空気、窒素などの不活性ガスを含む気体を、二酸化炭素を含む気体として用いることができる。また、二酸化炭素を含む気体としては、二酸化炭素ガス（炭酸ガス）の他、製紙工場の焼却炉、石炭ボイラー、重油ボイラーなどから排出される排ガスを二酸化炭素含有気体として好適に用いることができる。その他にも、石灰焼成工程から発生する二酸化炭素を用いて炭酸化反応を行うこともできる。

#### 【0048】

本発明の複合体を製造する際には、さらに公知の各種助剤を添加することができる。例えば、キレート剤を炭酸化反応に添加することができ、具体的には、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などのポリヒドロキシカルボン酸、シュウ酸などのジカルボン酸、グルコン酸などの糖酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸およびこれらのアルカリ金属塩、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸などのポリリン酸のアルカリ

10

20

30

40

50

金属塩、グルタミン酸、アスパラギン酸などのアミノ酸およびこれらのアルカリ金属塩、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリルなどのケトン類、ショ糖などの糖類、ソルビトールなどのポリオールが挙げられる。また、表面処理剤としてパルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸、アピエチン酸等の樹脂酸、それらの塩やエステルおよびエーテル、アルコール系活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル類、アミド系やアミン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、長鎖アルキルアミノ酸、アミノオキサイド、アルキルアミン、第四級アンモニウム塩、アミノカルボン酸、ホスホン酸、多価カルボン酸、縮合リン酸などを添加することができる。また、必要に応じ分散剤を用いることもできる。この分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アクリル酸 - マレイン酸共重合体アンモニウム塩、メタクリル酸 - ナフトキシポリエチレングリコールアクリレート共重合体、メタクリル酸 - ポリエチレングリコールモノメタクリレート共重合体アンモニウム塩、ポリエチレングリコールモノアクリレートなどがある。これらを単独または複数組み合わせ使用することができる。また、添加のタイミングは炭酸化反応の前でも後でも良い。このような添加剤は、消石灰に対して、好ましくは 0.001 ~ 20 %、より好ましくは 0.1 ~ 10 % の量で添加することができる。

10

#### 【0049】

##### 繊維

20

本発明で用いる複合体を構成する繊維は特に制限されないが、例えば、セルロースなどの天然繊維はもちろん、石油などの原料から人工的に合成される合成繊維、さらには、レーヨンやリヨセルなどの再生繊維（半合成繊維）、さらには無機繊維などを制限なく使用することができる。天然繊維としては上記の他にウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維やアルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維等が挙げられる。セルロース系の原料としては、パルプ繊維（木材パルプや非木材パルプ）、バクテリアセルロースが例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラムツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラムツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、スプリース、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。

30

#### 【0050】

木材原料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グラインダー等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。

40

#### 【0051】

非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ等が例示される。

#### 【0052】

木材パルプ及び非木材パルプは、未叩解及び叩解のいずれでもよく、複合体シートの物性に応じて選択すればよいが、叩解を行う方が好ましい。これにより、シート強度の向上並びに炭酸カルシウムの定着促進が期待できる。

#### 【0053】

合成繊維としてはポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、半合繊

50

維としてはレーヨン、アセテートなどが挙げられ、無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などが挙げられる。

【0054】

以上に示した繊維は単独で用いても良いし、複数を混合しても良い。中でも、木材パルプを含むか、若しくは、木材パルプと非木材パルプ及び／又は合成繊維との組み合わせを含むことが好ましく、木材パルプのみであることがより好ましい。

【0055】

好ましい態様において、本発明の複合体を構成する繊維はパルプ繊維である。また、例えば、製紙工場の排水から回収された繊維状物質を本発明の炭酸化反応に供給してもよい。このような物質を反応槽に供給することにより、種々の複合粒子を合成することができ、また、形状的にも繊維状粒子などを合成することができる。

10

【0056】

本発明においては、繊維の他にも、炭酸化反応には直接的に関与しないが、生成物である炭酸カルシウムに取り込まれて複合粒子を生成するような物質を用いることができる。本発明においては、パルプ繊維を始めとする繊維を使用するが、それ以外にも無機粒子、有機粒子、ポリマーなどを含む溶液中で炭酸カルシウムを合成することによって、さらにこれらの物質が取り込まれた複合粒子を製造することが可能である。

【0057】

反応条件

本発明において炭酸化反応の条件は、特に制限されず、用途に応じて適宜設定することができる。例えば、炭酸化反応の温度は0～90 とすることができ、10～70 とすることが好ましい。反応温度は、反応液の温度を温度調節装置によって制御することができ、温度が低いと反応効率が低下しコストが高くなる一方、90 を超えると粗大な炭酸カルシウム粒子が多くなる傾向がある。

20

【0058】

また、本発明において炭酸化反応はバッチ反応とすることもでき、連続反応とすることもできる。一般に、炭酸化反応後の残存物を排出する便利さから、バッチ反応工程を行うことが好ましい。反応のスケールは特に制限されないが、100L以下のスケールで反応させてもよいし、100L超のスケールで反応させてもよい。反応容器の大きさは、例えば、10L～100L程度とすることもできるし、100L～1000L程度としてもよい。

30

【0059】

さらに、炭酸化反応は、反応懸濁液のpHをモニターすることにより制御することができ、反応液のpHプロファイルに応じて、例えばpH9未満、好ましくはpH8未満、より好ましくはpH7のあたりに到達するまで炭酸化反応を行うことができる。

【0060】

一方、反応液の電導度をモニターすることにより炭酸化反応を制御することも出来る。電導度が1mS/cm以下に低下するまで炭酸化反応を行うことが好ましい。

【0061】

さらにまた、炭酸化反応は、反応時間によって制御することができ、具体的には、反応物が反応槽に滞留する時間を調整して制御することができる。その他、本発明においては、炭酸化反応槽の反応液を攪拌したり、炭酸化反応を多段反応とすることによって反応を制御することもできる。

40

【0062】

本発明においては、反応生成物である複合体が懸濁液として得られるため、必要に応じて、貯蔵タンクに貯蔵したり、濃縮、脱水、粉碎、分級、熟成、分散などの処理を行うことができる。これらは公知の工程によることができ、用途やエネルギー効率などを考慮して適宜決定すればよい。例えば濃縮・脱水処理は、遠心脱水機、沈降濃縮機などを用いて行われる。この遠心脱水機の例としては、デカンター、スクリュードカンターなどが挙げられる。濾過機や脱水機を用いる場合についてもその種類に特に制限はなく、一般的なもの

50

のを使用することができるが、例えば、フィルタープレス、ドラムフィルター、ベルトプレス、チューブプレス等の加圧型脱水機、オリバーフィルター等の真空ドラム脱水機などを好適に用いて炭酸カルシウムケーキとすることができる。粉碎の方法としては、ボールミル、サンドグライNDERミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノミル、超音波ミル、カンダグライNDER、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。分級の方法としては、メッシュ等の篩、アウトワード型もしくはインワード型のスリットもしくは丸穴スクリーン、振動スクリーン、重量異物クリーナー、軽量異物クリーナー、リバースクリーナー、篩分け試験機等が挙げられる。分散の方法としては、高速ディスペルザー、低速ニーダーなどが挙げられる。

10

#### 【0063】

本発明で用いる複合体は、完全に脱水せずに懸濁液の状態で填料や顔料に配合することもできるが、乾燥して粉体とすることもできる。この場合の乾燥機についても特に制限はないが、例えば、气流乾燥機、バンド乾燥機、噴霧乾燥機などを好適に使用することができる。

#### 【0064】

本発明によって得られる複合体は、公知の方法によって改質することが可能である。例えば、ある態様においては、その表面を疎水化し、樹脂などとの混和性を高めたりすることが可能である。

20

#### 【0065】

##### 複合体の成形物

本発明に係る複合体を用いて、適宜、成形物（体）を製造することも可能である。例えば、本発明によって得られた複合体をシート化すると、高灰分においてもシートを得ることができる。シート製造に用いる抄紙機（抄造機）としては、例えば長網抄紙機、丸網抄紙機、ギャップフォーマ、ハイブリッドフォーマ、多層抄紙機、これらの機器の抄紙方式を組合せた公知の抄造機などが挙げられる。抄紙機におけるプレス線圧、後段でカレンダー処理を行う場合のカレンダー線圧は、いずれも操作性や複合体シートの性能に支障を来さない範囲内で定めることができる。また、形成されたシートに対して含浸や塗布により澱粉や各種ポリマー、顔料およびそれらの混合物を付与しても良い。

30

#### 【0066】

シート化の際には湿潤および／または乾燥紙力剤（紙力増強剤）を添加することができる。これにより、複合体シートの強度を向上させることができる。紙力剤としては例えば、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン樹脂、植物性ガム、ラテックス、ポリエチレンイミン、グリオキサール、ガム、マンノガラクトランポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルアミン、ポリビニルアルコール等の樹脂；上記樹脂から選ばれる2種以上からなる複合ポリマー又は共重合ポリマー；澱粉及び加工澱粉；カルボキシメチルセルロース、グアーガム、尿素樹脂等が挙げられる。紙力剤の添加量は特に限定されない。

#### 【0067】

また、填料の繊維への定着を促したり、填料や繊維の歩留を向上させるために、高分子ポリマーや無機物を添加することもできる。例えば凝結剤として、ポリエチレンイミンおよび第三級および／または第四級アンモニウム基を含む改質ポリエチレンイミン、ポリアルキレンイミン、ジシアンジアミドポリマー、ポリアミン、ポリアミン／エピクロロヒドリン重合体、並びにジアルキルジアリル第四級アンモニウムモノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドとアクリルアミドの重合体、モノアミン類とエピハロヒドリンからなる重合体、ポリビニルアミン及びビニルアミン部を持つ重合体やこれらの混合物などのカチオン性のポリマーに加え、前記ポリマーの分子内にカルボキシル基やスルホン基などのアニオン基を共重合したカチオンリッチな

40

50

両イオン性ポリマー、カチオン性ポリマーとアニオン性または両イオン性ポリマーとの混合物などを用いることができる。また歩留剤として、カチオン性またはアニオン性、両性ポリアクリルアミド系物質を用いることができる。また、これらに加えて少なくとも一種以上のカチオンやアニオン性のポリマーを併用する、いわゆるデュアルポリマーと呼ばれる歩留りシステムを適用することもでき、少なくとも一種以上のアニオン性のベントナイトやコロイダルシリカ、ポリ珪酸、ポリ珪酸もしくはポリ珪酸塩マイクロゲルおよびこれらのアルミニウム改質物などの無機微粒子や、アクリルアミドが架橋重合したいわゆるマイクロポリマーといわれる粒径  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の有機系の微粒子を一種以上併用する多成分歩留りシステムであってもよい。特に単独または組合せで使用するポリアクリルアミド系物質が、極限粘度法による重量平均分子量が  $200$  万ダルトン以上である場合、良好な歩留りを得ることができ、好ましくは、 $500$  万ダルトン以上であり、更に好ましくは  $1000$  万ダルトン以上  $3000$  万ダルトン未満の上記アクリルアミド系物質である場合に非常に高い歩留りを得ることが出来る。このポリアクリルアミド系物質の形態はエマルジョン型でも溶液型であっても構わない。この具体的な組成としては、該物質中にアクリルアミドモノマーユニットを構造単位として含むものであれば特に限定はないが、例えば、アクリル酸エステルと  $4$  級アンモニウム塩とアクリルアミドとの共重合体、あるいはアクリルアミドとアクリル酸エステルを共重合させた後、 $4$  級化したアンモニウム塩が挙げられる。該カチオン性ポリアクリルアミド系物質のカチオン電荷密度は特に限定されない。

10

#### 【0068】

20

その他、目的に応じて、濾水性向上剤、内添サイズ剤、 $\text{pH}$  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、嵩高剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカなどの無機粒子（いわゆる填料）等を添加しても良い。各添加材の使用量は特に限定されない。

#### 【0069】

シート化以外の成形法を用いることも可能であり、例えば、パルプモールドと呼ばれるように鑄型に原料を流し込んで吸引脱水・乾燥させる方法や、樹脂や金属などの成形物の表面に塗り広げて乾燥後、基材から剥離する方法などによって、種々の形状を有する成形物を得ることができる。また、樹脂を混ぜてプラスチック様に成形することもできるし、シリカやアルミナ等の鉱物を添加し、焼成することでセラミック様に成形することもできる。以上に示した配合・乾燥・成形において、1種類の複合体のみを用いることもできるし、2種類以上の複合体を混合して用いることもできる。2種類以上の複合体を用いる場合は、予めそれらを混合したものをを用いることもできるし、それぞれを配合・乾燥・成形したものを後から混合することもできる。

30

#### 【0070】

また、複合体の成形物に後からポリマーなどの各種有機物や顔料などの各種無機物を付与しても良い。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。また、本明細書において特に記載しない限り、濃度や部などは重量基準であり、数値範囲はその端点を含むものとして記載される。

40

#### 【0072】

##### 実験1：炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体の合成

##### <炭酸カルシウム・繊維複合体の合成>

水酸化カルシウム（消石灰： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、和光純薬、2重量%）と繊維（0.5%）を含む水性懸濁液を準備した。この水性懸濁液9.5Lを、45L容のキャピテーション装置に入れ、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を合成した。反応温度は約  $25^\circ\text{C}$ 、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は  $12\text{ L/min}$  であり、反応液の  $\text{pH}$  が約7になった

50

段階で反応を停止した（反応前のpHは約12.8）。

#### 【0073】

複合体の合成においては、図1に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約70m/sであり、入口圧力（上流圧）は7MPa、出口圧力（下流圧）は0.3MPaだった。

#### 【0074】

この実験においては、炭酸カルシウム微粒子と複合体を形成させる繊維として、以下の4種を使用した。それぞれの繊維の詳細を以下に示す。

（1）表面をマイクロフィブリル化した広葉樹パルプ繊維（CV処理パルプ）

（2）セルロースナノファイバー（TEMPO酸化パルプ）

（3）サーモメカニカルパルプ（TMP）

（4）表面をマイクロフィブリル化した麻パルプ繊維

（表面をマイクロフィブリル化した広葉樹パルプ繊維） カナダ標準濾水度（CSF）が約400mLであるLBKPを水中に離解してパルプ懸濁液（濃度：0.5%）を調製した。このパルプ懸濁液を反応容器に入れ、反応容器内に噴流を導入することによってキャビテーション気泡を発生させた。ノズル（ノズル径：1.5mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させた。噴流速度は約70m/sであり、入口圧力（上流圧）は7MPa、出口圧力（下流圧）は0.3MPaとした。LBKPのCSFが100mL未満になるまで、このキャビテーション処理を約1時間行った。

#### 【0075】

このようにして得られたパルプの電子顕微鏡写真を図2に示すが、繊維表面のマイクロフィブリルが層状に剥離しており、ファイバーテスター（Lorentzen & Wettre）で測定した平均繊維長は0.69mmであった。

#### 【0076】

（セルロースナノファイバー） N-オキシ化合物で酸化処理したNBKPをナイヤガラピーターでCSFが100mL未満になるまで約15分叩解して、セルロースナノファイバーを得た。得られた繊維の平均繊維長は0.84mmであった（電子顕微鏡写真を図3に示す）。

#### 【0077】

（サーモメカニカルパルプ） CSFが約400mLまで叩解したサーモメカニカルパルプ（TMP）

（表面をマイクロフィブリル化した麻パルプ繊維） 上記の広葉樹パルプ繊維と同様に、麻パルプに対してCSFが100mLより低くなるまでCV処理を行って、表面がマイクロフィブリル化した麻パルプを得た。

#### 【0078】

#### 【表1】

		CV処理パルプ	TEMPO酸化パルプ
平均繊維長(長さ加重)	mm	0.69	0.84
平均繊維幅(長さ加重)	μm	18.0	35.0
ファイン(長さ加重)	%	8.2	12.3
カール	%	6.8	9.2

#### 【0079】

#### < 複合体の評価 >

得られた複合体の電子顕微鏡写真を図4～7に示す。図4は、キャビテーションで処理した広葉樹パルプ繊維と炭酸カルシウム微粒子との複合体の電子顕微鏡写真である。図4から明らかなように、この複合体は繊維表面に多数の炭酸カルシウム微粒子が析出しており、炭酸カルシウムの一次粒子径は40～100nm程度（平均：80nm程度）であっ

た。特に、パルプ繊維のフィブリル部分に炭酸カルシウム微粒子が多く生成していた。

【0080】

また、図5は、TEMPO酸化パルプと炭酸カルシウム微粒子との複合体の電子顕微鏡写真である。図5から明らかなように、この複合体でも繊維表面に多数の炭酸カルシウム微粒子が析出しており、炭酸カルシウム微粒子の一次粒子径は40～100nm程度（平均：80nm程度）であった。この複合体でも、パルプ繊維のフィブリル部分に炭酸カルシウム微粒子が多く生成していた。

【0081】

また、TMPを用いた場合（図6）、麻パルプを用いた場合（図7）でも、一次粒径が40～80nmの炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。

10

【0082】

複合体を含む反応溶液を濾紙で吸引濾過して観察したところ、繊維と炭酸カルシウム微粒子との複合体は安定して存在しており、繊維から炭酸カルシウム微粒子が脱落することもなかった。

【0083】

また、これらの複合体の灰分を測定したところ、複合体の81～82重量%であり、原料（パルプ・水酸化カルシウム）の仕込み比から計算された理論値82重量%と一致した。ここで、複合体の灰分は、複合体を525℃で約2時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から算出した（JIS P 8251：2003）。

20

【0084】

#### 実験2：複合体シートの製造と評価

実験1で製造した複合体（CV処理パルプ／炭酸カルシウム複合体、TMP／炭酸カルシウム複合体、麻パルプ／炭酸カルシウム複合体）を以下の手順によりシート化した。複合体のスラリー（約0.5%）に、カチオン性歩留剤（ND300、ハイモ社製）を100ppm、アニオン性歩留剤（FA230、ハイモ社製）を100ppm添加し、500rpmにて攪拌して懸濁液を調成した。得られた懸濁液からJIS P 8222に基づいて坪量が約15～150g/m<sup>2</sup>の複合体シートを製造し、ラボチルドレンダーにて65kgf/cmでカレンダー処理した。

【0085】

30

得られたシートの物性を以下の表2に示す。また、電子顕微鏡（SEM）観察時の画像を図8～13に示す。複合体を用いることで、灰分70%以上の高灰分のシートを容易に作成できた。また、シートの断面観察の結果から、数十ナノメートルオーダーの微小な炭酸カルシウムがパルプ繊維の外側だけでなく内側にも生成していることが確認された（例えば、図9参照）。

【0086】

高坪量のシート#4では、歩留剤などの薬品を一切添加しなかったにも関わらず、灰分約73%のシートを得ることができた。また、手抄き時の灰分歩留は坪量が100g/m<sup>2</sup>以上のシート#4、シート#5においては、歩留剤無添加にも関わらず灰分歩留が50%以上と高かった。各々のシートの表面および断面のSEM観察の結果、いずれのシートにおいても一次粒径が数十ナノメートルオーダーの微小な炭酸カルシウムがパルプ繊維表面をほぼ隙間なく覆っている様子が確認された。

40

【0087】



【表 2】

表 2. シート物性

#	1	2	3	4	5	6	7	8
複合体に使用したパルプ	CV処理パルプの複合体						TMP	麻
薬添条件	薬添なし				歩留剤添加			
カチオン性歩留剤 ppm					100	200	200	200
アニオン性歩留剤 ppm					100	200	200	200
坪量 g/m <sup>2</sup>	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 <sup>3</sup>	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
紙料歩留 %	24.2	35.3	59.9	61.1	66.0	77.7	—	—
灰分歩留 %	11.7	25.5	52.9	55.7	60.6	74.7	—	—

10

## 【0088】

## 実験 3：炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体の合成（その 2）

種々の条件において、本発明に基づいて複合体を合成し、電子顕微鏡写真を撮影した。

## 【0089】

（実験 3 - 1：サンプル C 0、図 1 4）

繊維として広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、CSF：460 mL、キャピテーション処理せず）を用いた他は、実験 1 と同様にして複合体を合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が 40 ~ 100 nm の炭酸カルシウムが繊維表面に自己定着していた。灰分は 83 % であり、仕込み量から計算した理論値（84 %）とほぼ同等であった。

20

## 【0090】

（実験 3 - 2：サンプル C 1、図 1 5）

繊維として LBKP（CSF：460 mL、キャピテーション処理せず）1250 g、水酸化カルシウムを 1250 g 使用し、Ca(OH)<sub>2</sub> の水性懸濁液の総量を 100 L とした他は、実験 1 と同様にして合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が 60 ~ 90 nm の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、56 % であり、理論値（58 %）とほぼ同等であった。

## 【0091】

（実験 3 - 3：サンプル C 2、図 1 6）

繊維として LBKP / NBKP の混合パルプ（重量比：8 / 2、CSF：50 mL、キャピテーション処理せず）8300 g、水酸化カルシウムを 8300 g 使用し、Ca(OH)<sub>2</sub> の水性懸濁液の総量を 415 L、二酸化炭素流量を 40 L / min、反応開始温度を 16 °C とした他は、実験 1 と同様にして複合体を合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が 60 ~ 90 nm の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、56 % であり、理論値（58 %）とほぼ同等であった。

30

## 【0092】

（実験 3 - 4：サンプル C 3、図 1 7）

水酸化カルシウムの仕込み濃度を 0.74 % とし、二酸化炭素流量を 5 L / min とした以外は、実験 1 と同様にして複合体を合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が 30 ~ 80 nm の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、いずれも 48 % であり、理論値（50 %）とほぼ同等であった。

40

## 【0093】

（実験 3 - 5：サンプル C 4、図 1 8）

用いるキャピテーションノズルを 2 流体対応（ノズルから吐出される直前に水酸化カルシウム懸濁液が二酸化炭素ガスと混合される）に変えた以外は、サンプル C 3 と同様にして合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が 30 ~ 80 nm の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、いずれも 48 % であり、理論値（50 %）とほぼ同等であった。

50

## 【 0 0 9 4 】

( 実験 3 - 6 : サンプル C 5、図 1 9 )

用いる原料を生石灰とした他は、サンプル C 4 と同様に合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が 4 0 ~ 8 0 n m の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。

## 【 0 0 9 5 】

( 実験 3 - 7 : サンプル C 6、図 2 0 )

水酸化カルシウム 2 8 0 g とパルプ ( L B K P、C S F : 約 4 6 0 m L ) 7 0 g を混合し、水道水を加えて 1 4 L にした。珪酸ナトリウム (  $\text{SiO}_2$  換算で約 3 0 % ) 4 0 0 g を添加した後、混合物を反応容器に投入した。その後の手順や反応条件は実験 1 と同様であるが、p H が約 6 . 7 となった段階で反応を停止した。電子顕微鏡観察の結果、シリカと思われる一次粒子径 2 0 ~ 5 0 n m 程度の粒子が炭酸カルシウムの表面に析出している様子が観察された。また、サンプル C 6 について蛍光 X 線でシリカ (  $\text{SiO}_2$  ) と炭酸カルシウム (  $\text{CaCO}_3$  ) の存在比を分析したところ ( 表 3 )、シリカと炭酸カルシウムの両方が存在していることが確認された。

## 【 0 0 9 6 】

( 実験 3 - 8 : サンプル C 7、図 2 1 )

合成後のサンプル C 6 に p H が 6 . 2 になるまで硫酸バンド水溶液 ( アルミナ換算で 0 . 8 % ) を添加した。電子顕微鏡観察の結果、シリカと思われる一次粒子径 2 0 ~ 5 0 n m 程度の粒子が炭酸カルシウムの表面に析出している様子が観察された。

## 【 0 0 9 7 】

( 実験 3 - 9 : サンプル C 8、図 2 2 )

サンプル C 0 の複合体 1 k g に珪酸ナトリウム (  $\text{SiO}_2$  換算で約 3 0 % ) 2 9 g を加えてラボミキサーで攪拌し、硫酸水溶液 ( 1 0 % ) 4 1 g を添加して複合体を合成した。電子顕微鏡観察の結果、一次粒子径 8 0 n m 程の炭酸カルシウムに混じって、同程度のサイズのシリカが存在していた。蛍光 X 線でシリカ (  $\text{SiO}_2$  ) と炭酸カルシウム (  $\text{CaCO}_3$  ) の存在比を分析したところ ( 表 3 )、シリカと炭酸カルシウムの両方が存在していることが確認された。

## 【 0 0 9 8 】

## 【 表 3 】

蛍光 X 線分析

サンプル C6		サンプル C8	
$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$
16.8	83.2	16.3	83.7

## 【 0 0 9 9 】

( 実験 3 - 1 1 : サンプル C 1 0、図 2 3 )

化学繊維であるポリビニルアルコール繊維 ( P V A 繊維、フィブリボンド、クラレ製 ) を用いた以外は、実験 1 と同様に炭酸カルシウムと繊維の複合体を合成した。電子顕微鏡観察の結果、一次粒径が 3 0 ~ 8 0 n m の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、炭酸カルシウム量は 8 3 % であり、仕込み量から計算された理論値 ( 8 4 % ) と同等の値であった。

## 【 0 1 0 0 】

( 実験 3 - 1 2 : サンプル C 1 1、図 2 4 )

用いる繊維をポリオレフィン ( SWP E-400、デュポン帝人製 ) とし、繊維の仕込み濃度を 0 . 2 5 % とした以外は、サンプル C 2 と同様に炭酸カルシウム微粒子と繊維の複合体を合成した。電子顕微鏡観察の結果、一次粒径が 3 0 ~ 8 0 n m の炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、炭酸カルシウム量は 8 4 % であり、仕込み量から計算された理論値 ( 8 4 % ) と同等の値であった。

## 【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

50

(実験3 - 13 : サンプルC 1 2、図2 5 )

再生繊維であるリヨセル繊維 (TENCEL、LENZING製) を用い、繊維の仕込み濃度を0.1%とした以外は、サンプルC 2と同様にして炭酸カルシウム微粒子と繊維の複合体を合成した。電子顕微鏡観察の結果、一次粒径が30~80nmの炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。灰分を測定した結果、炭酸カルシウム量は91%であり、仕込み量から計算された理論値(93%)と同等の値であった。

【0102】

実験4 : 複合体を填料として配合した紙の製造 (複合体を含有する紙製品)

以下の各種材料を填料として内添して紙を製造し、紙の特性を分析した。

【0103】

(填料)

(1) 実験1で製造したCV処理パルプ/炭酸カルシウム複合体

(2) 軽質炭酸カルシウム微粒子 (平均粒径: 約100nm)

(3) 軽質炭酸カルシウム (平均粒径: 約3.5μm)

ここで、上記(2)の炭酸カルシウム微粒子は、以下のように合成した。水酸化カルシウム (消石灰:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、和光純薬) の15%水性懸濁液9.5Lを、45L容のキャピテーション装置に入れ、反応容器内に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸カルシウム粒子を合成した。反応温度は約25℃、炭酸ガスの吹き込み量は12L/minであり、反応液のpHが約7になった段階で反応を停止した (反応前のpHは約12.8)。炭酸カルシウムの合成においては、図1に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャピテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル (ノズル径: 1.5mm) を介して高圧で反応溶液を噴射してキャピテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約70m/sであり、入口圧力 (上流圧) は7MPa、出口圧力 (下流圧) は0.3MPaとした。得られた炭酸カルシウム微粒子を分析したところ、BET比表面積は31.6m<sup>2</sup>/g、吸油量は126ml/100gだった。なお、吸油量の測定はJIS K5101の方法にしたがって行った。

【0104】

(紙の製造)

L B K P (CSF: 約400mL) を離解したパルプスラリーに各種填料をシート灰分が20~50%になるような割合で混合し、カチオン性歩留剤 (ND300、ハイモ社製) を100ppm、アニオン性歩留剤 (FA230、ハイモ社製) を100ppm添加し、500rpmにて攪拌して紙料を調成した。

【0105】

得られた紙料からJIS P 8222に基づいて坪量が約62g/m<sup>2</sup>の手抄シートを製造し、ラボチルドレンダーにて65kgf/cmでカレンダー処理した。

【0106】

このようにして得られた手書きシートについて、以下の項目を評価した。

- ・坪量 : JIS P 8124 : 1998
- ・厚さ : JIS P 8118 : 1998
- ・密度 : 厚さ、坪量の測定値より算出
- ・灰分 : JIS P 8251 : 2003
- ・白色度 : JIS P 8212 : 1998
- ・不透明度 : JIS P 8149 : 2000
- ・透気抵抗度 : JIS P 8117 : 2009
- ・平滑度 : JIS P 8155 : 2010

結果を以下の表に示すが、(1)の炭酸カルシウム/パルプ複合体を配合した場合は、(2)の炭酸カルシウム微粒子や(3)の軽質炭酸カルシウムを配合した場合に比べると配合率による不透明度の変化が小さく、灰分50%まで高配合してもL B K P 100%の時とほぼ同等の不透明度であった。

【0107】

10

20

30

40

50

また、(1)を高配合することで(2)や(3)を配合した時に比べて透気抵抗度が高くなった。さらに、灰分歩留は、(1)および(2)の方が(3)よりも概算で10ポイント以上高かった。

【0108】

【表4】

テストNo		1	2	3	4	5	6	7	8
灰分		0%	20%			30%	50%		
填料		なし	軽カル	CV炭カル	複合体	CV炭カル	軽カル	CV炭カル	複合体
坪量	g/m <sup>2</sup>	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 <sup>3</sup>	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(カレンダー後)	μm	84.5	78.0	75.8	75.3	69.3	65.0	61.5	61.5
密度(カレンダー後)	g/cm <sup>3</sup>	0.76	0.83	0.84	0.85	0.90	0.92	1.00	1.01
白色度(カレンダー後)	%	82.2	86.4	84.7	83.9	85.2	89.0	85.7	85.1
不透明度(カレンダー後)	%	76.6	86.1	81.2	78.0	81.6	89.8	80.7	76.0
S値	m <sup>2</sup> /kg	39.2	71.0	57.1	43.7	65.1	108.4	78.2	45.6
透気抵抗度	sec	6	4	10	13	14	4	30	67
平滑度	sec	6	8	8	6	10	9	14	7
灰分歩留(概算)	%	-	47.7	85.2	78.4	83.6	64.5	74.0	80.3

【0109】

実験5：複合体シートの製造と評価（その2）

< 実験5 - 1 >

サンプルC11、C12の複合体を用いて、実験2と同様にして複合体シートを作製した。また、C11、C12に加えてC1を併用して複合体シートを作製した。ただし、用いる薬品については、凝結剤（カチオファストSF、BASF製、対固形分600ppm添加）、カチオン性歩留剤（ND300、ハイモ製、対固形分100ppm添加）、アニオン性歩留剤（FA230、ハイモ製、対固形分100ppm添加）を使用した。

【0110】

いずれの複合体を用いた場合も複合体シートを製造することができた。C11およびC12から製造したシートの電子顕微鏡写真を図26、27にそれぞれ示すが、灰分79%以上の化学繊維と炭酸カルシウムの複合体シートを製造できた。

【0111】

【表5】

サンプル#		C11	C12	C11+C1	C12+C1
		ホリオレフィン複合体 (カレンダー無)	リセル複合体 (カレンダー無)	ホリオレフィン複合体 +LBKP複合体 (カレンダー有)	リセル複合体 +LBKP複合体 (カレンダー有)
坪量	g/m <sup>2</sup>	277	135	214	240
紙厚	μm	367	208	198	221
密度	g/cm <sup>3</sup>	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
透気抵抗度	sec	687	1	773	498
平滑度	sec	1	2	209	206

※紙厚は100kPaで測定

【0112】

< 実験5 - 2 >

複合体C0およびC1を用いて、実験2と同様にして複合体シートを作製した。複合体C0については、セルロースナノファイバー（CNF：TEMPO酸化パルプを解繊処理したタイプ）を対固形分5%もしくは10%添加したシート、ならびにPVA繊維を25

%もしくは10%添加したシートも作製した。また、対照として、LBKP(CSF = 460 mL)と軽質炭酸カルシウム(スカルノヘドラル型、粒径 = 3.6  $\mu$ m)からシートを作製した。

【0113】

結果を以下の表に示す。軽質炭酸カルシウムを内添した同等灰分のシートに比べて、複合体から得られたシートは強度が高かった。また、CNFを添加することで透気抵抗度が非常に大きくなり、裂断長や比引裂き強さも大幅に向上した。

【0114】

10

20

30

40

&lt; CNFやPVA添加 &gt;

サンプル#	C0 LBKP複合体①	C1 LBKP複合体②	CNF添加		PVA繊維添加		軽カル内添	
			C0 + CNF10部	C0 + CNF5部	C0 + PVA25部	C0 + PVA10部	LBKP + 軽カル	LBKP + 軽カル
坪量	227	238	249	268	206	241	252	262
紙厚	311	319	253	287	288	333	412	471
灰分	81.0	54.7	48.6	51.9	65.9	74.6	79.1	52.5
白色度	89.4	89.0	87.5	88.4	89.7	88.8	95.4	93.2
不透明度	92.9	96.7	94.5	96.3	92.5	94.2	99.3	99.2
S値	29.2	45.5	31.1	37.5	31.6	31.0	143.2	108.2
透気抵抗度	1648	457	68096	14757	1302	1832	161	78
平滑度	952	210	14	22	99	343	389	152
PPSラフネス	1.4	3.3	7.9	9.2	2.6	3.5	2.2	2.7
テーパー曲げこわさ	1.5	1.8	1.9	2.0	1.1	1.4	0.7	1.3
裂断長	0.36	0.86	2.17	1.69	0.73	0.51	0.12	0.56
比引裂強さ	0.51	1.14	4.37	3.67	1.85	1.04	0.18	0.48

【表 6】

【 0 1 1 5 】

&lt; 実験 5 - 3 &gt;

複合体 C 6 ~ C 8 を用いて、実験 2 と同様にして複合体シートを作製した。

50

## 【 0 1 1 6 】

結果を以下の表および図 2 8、2 9 に示す。シート断面を電子顕微鏡観察した結果、パルプ繊維の内部にも炭酸カルシウムとシリカが析出している様子が確認された。

## 【 0 1 1 7 】

【表 7】

サンプル#		C6 ケイ酸前添加	C7 ケイ酸添加(バンド使用)	C8 ケイ酸後添加
カレンダ無	坪量 g/m <sup>2</sup>	62.0	71.1	62.6
	灰分 %	68.2	70.3	58.3
	紙厚 μm	130	153	132
	密度 g/cm <sup>3</sup>	0.48	0.46	0.48
	不透明度 %	89.1	87.9	89.0
カレンダ後	紙厚 μm	72	85	68
	密度 g/cm <sup>3</sup>	0.86	0.84	0.92
	不透明度 %	90.6	90.3	83.1

※紙厚は50kPaで測定。

10

## 【 0 1 1 8 】

## 実験 6：複合体とパルプの混合シートの製造と評価（その 3）

## &lt; 実験 6 - 1 &gt;

抄紙機を用いて複合体シートを作製した。具体的には、サンプル C 2 および L B K P / N B K P の混合パルプ（重量比：8 / 2、C S F：5 0 m l）を長網抄紙機でシート化した。紙料には、両性の歩留剤（キースロック P R - A M 7、協和産業）を対固形分で 2 0 0 p p m 添加した。複合体を原料に用いることで、灰分約 5 3 % のシートを抄紙マシンで製造し、得られたシートを連続的に巻取り、ロール化することができた。また、得られた複合体シートは、パルプのみのシートに比べて地合いが良く、平滑度や透気抵抗度が高かった。

20

## 【 0 1 1 9 】

## &lt; 実験 6 - 2 &gt;

L B K P（C S F = 4 0 0 m l、4 0 0 0 g）と水酸化カルシウム（1 2 4 0 0 g）を用い、水性懸濁液の総量を 4 0 0 m l とした他は、C 2 と同様に複合体を合成し、サンプル X を得た。サンプル X と L B K P（C S F：4 0 0 m l）を長網抄紙機でシート化した。紙料には、アニオン性歩留剤（F A 2 3 0、ハイモ社製）を 1 0 0 p p m およびカチオン性歩留剤（N D 3 0 0、ハイモ社製）を 1 0 0 p p m 添加した。複合体を原料に用いることで、灰分約 6 9 % のシートを抄紙マシンで製造し、得られたシートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

30

## 【 0 1 2 0 】

【表 8】

テストNo	実験6-1					実験6-2	
	1	2	3	①	②		
	KP	KP/複合体	複合体	KP/複合体	複合体		
複合体							
炭力ル	%	25	50	72	80		
LBKP	%	20	40	18	20		
NBKP	%	5	10				
L・NBKP(混合)	%						
L:N=8:2	%	100	50				
NBKP	%			10			
坪量	g/m <sup>2</sup>	61.9	98.7	69.1	58.8	61.7	
紙厚	μm	84	118	84	79	81	
灰分	%	0.4	28.1	52.8	54.9	68.6	
地合い指数	-	6.5	5.2	4.0	5.3	5.0	
白色度	%	84.0	86.8	89.6	91.9	92.3	
	%	84.0	86.5	89.3	91.7	92.1	
不透光度	%	64.5	88.0	84.1	91.8	94.9	
透気抵抗度	sec	709	1,387	1,045	28	41	
平滑度	sec	10	8	20	35	36	
	sec	5	4	6	14	9	
PPS7742	μm	8.4	8.7	6.6	5.3	4.5	
	μm	10.3	11.4	9.3	6.3	6.8	
曲げこわさ	μN・m	132	57	60	47	16	
(坪量補正)	μN・m	69	37	25	18	9	
比引裂き強さ	mN/(g/m <sup>2</sup> )	6.1	4.8	2.6	3.0	0.9	
	mN/(g/m <sup>2</sup> )	5.8	4.6	2.4	3.5	1.1	
裂断長	km	9.1	4.8	2.8	1.3	0.5	
	km	5.9	2.1	1.3	0.9	0.4	
伸び	mm	2.7	1.8	1.2	0.8	0.7	
	mm	7.4	6.4	5.3	2.3	1.8	

## 【0121】

## 実験7：炭酸カルシウム微粒子を含む製品の製造（混練樹脂）

炭酸カルシウムおよび炭酸カルシウム・繊維複合体をフィラーとして樹脂に添加し、混練樹脂を調製した。樹脂はポリプロピレン（PP、プライムポリマー製、J105G）を用い、樹脂6.2kgに対してフィラーを乾燥重量で3kg、相溶化剤（三洋化成製、ユーメックス1010）を0.8g添加した。また、この時、イオン交換水を加え、固形分が50%となるように調整した。十分に混合後、二軸混練機で水分を蒸発させながら溶融混練し、複合物のペレットを作製した。

10

20

30

40

50



## 【 0 1 2 2 】

次いで、このペレットを射出成型機によりダンベル状に成型して、混練樹脂の強度などを測定した。混練樹脂の物性については、すべて、J I S K 7 1 6 1に基づいて測定した。

## 【 0 1 2 3 】

## &lt; フィラー &gt;

下記のサンプルに対して、90 の温水 ( 5 0 m L ) で溶解したオレイン酸ナトリウムを対固形分で 3 % 添加し、ラボミキサーで 5 分間攪拌することによって、各サンプルの表面を疎水化した。本実験においては、このように疎水化したフィラーを使用した。

- ・軽質炭酸カルシウム微粒子 ( 平均粒径 : 約 1 0 0 n m 、 上記実験 4 に記載 )
- ・軽質炭酸カルシウム ( 粒径 3 . 5  $\mu$  m )
- ・軽質炭酸カルシウム・繊維複合体 ( 実験 1 - 2 で合成 )
- ・軽質炭酸カルシウムおよびセルロースナノファイバー ( それぞれを添加 )
- ・セルロースナノファイバー ( 上記実験 1 に記載 )

結果を以下の表に示す。表から明らかなように、本発明の炭酸カルシウム微粒子をフィラーとして樹脂に配合することによって、破断時の伸びを大きくすることができた。

## 【 0 1 2 4 】

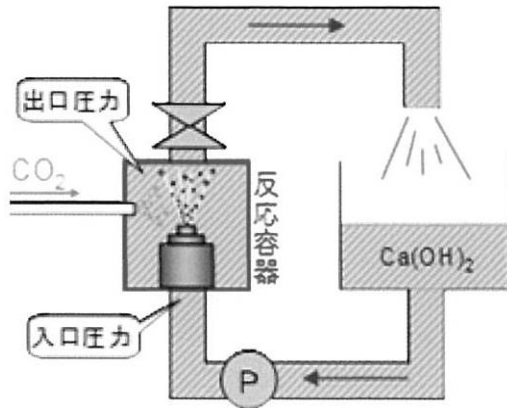
【表 9】

	ブランク (フィラーなし)	#1	#2	#3	#4
軽質炭酸カルシウム微粒子 (平均粒径:約100nm)		30			
炭酸カルシウム(粒径:3.5 $\mu$ m)			30		20
セルロールナノファイバー(CNF)					10
軽質炭酸カルシウム微粒子/CNF複合体				30	
引張降伏応力	32.0	31.4	35.0	34.1	34.9
引張弾性率	1.2	1.8	1.9	1.8	1.9
引張破断点伸度	11	2.8	3.6	4.9	4.2

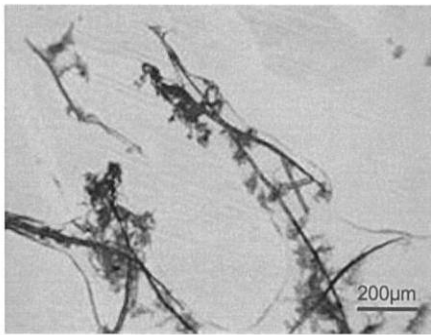
10

20

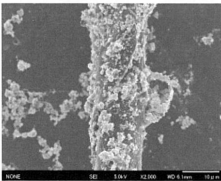
【図 1】



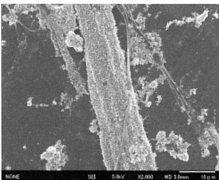
【図 2】



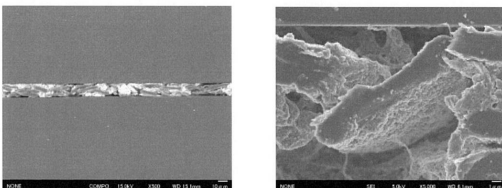
【図 6】



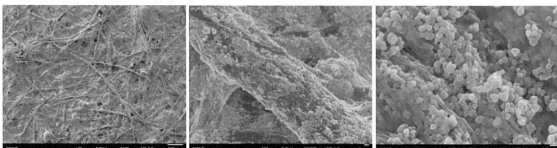
【図 7】



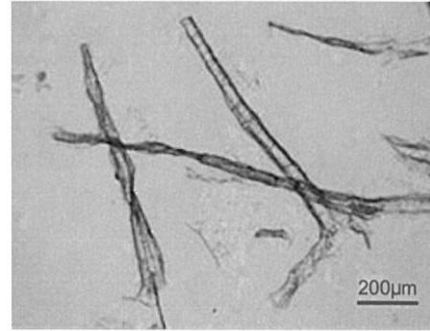
【図 8】



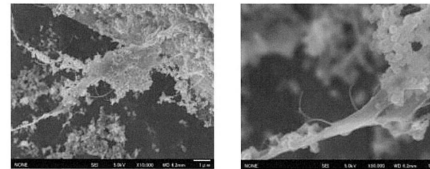
【図 9】



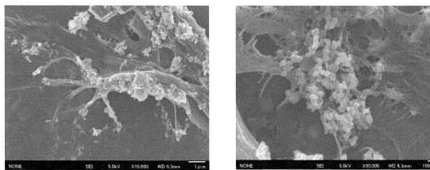
【図 3】



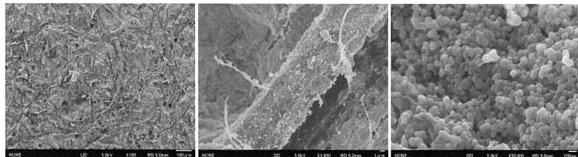
【図 4】



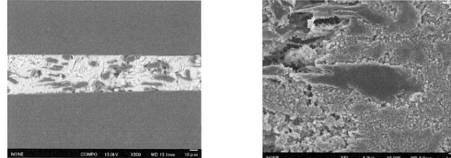
【図 5】



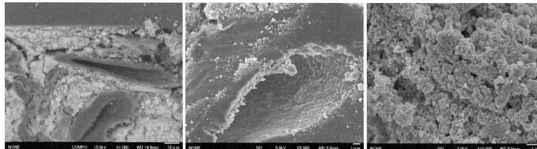
【図 10】



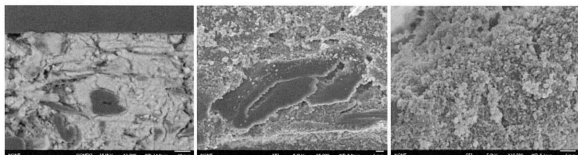
【図 11】



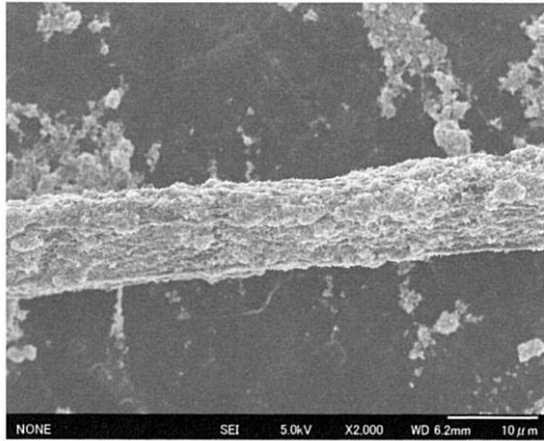
【図 12】



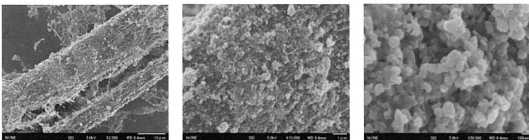
【図 13】



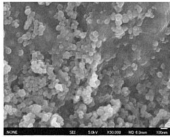
【図 14】



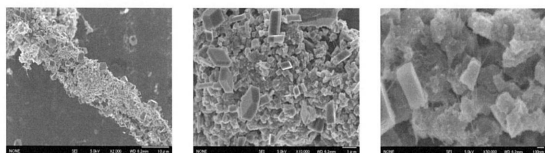
【図 15】



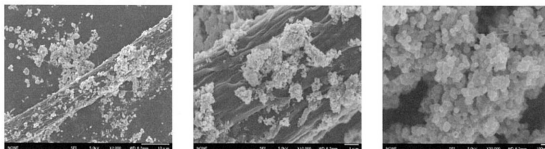
【図 16】



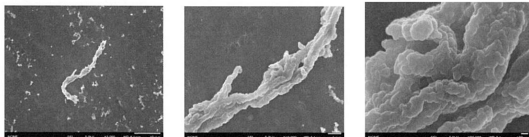
【図 21】



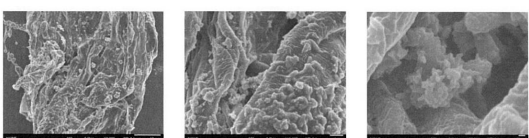
【図 22】



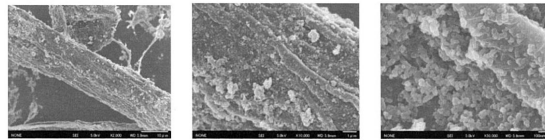
【図 23】



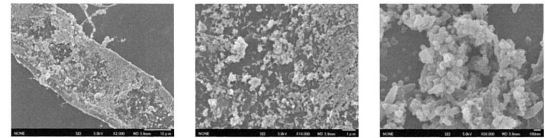
【図 24】



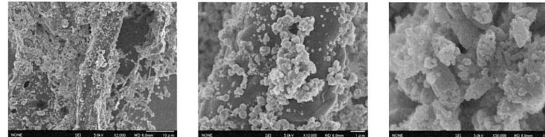
【図 17】



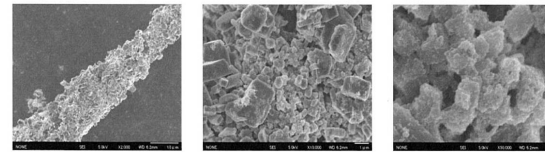
【図 18】



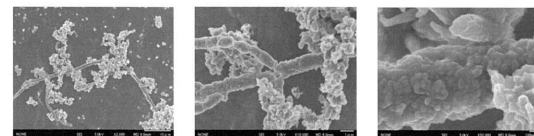
【図 19】



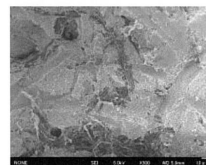
【図 20】



【図 25】



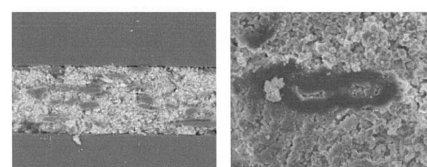
【図 26】



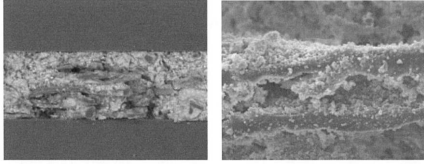
【図 27】



【図 28】



【図 29】



## フロントページの続き

- (72)発明者 中谷 徹  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 後藤 至誠  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特表2007-528946(JP,A)  
特表2007-528947(JP,A)  
特開2011-073891(JP,A)  
特表2013-536329(JP,A)  
GANG WANG et al., Nano-CaCO<sub>3</sub>/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer  
, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 2002年 7月 1日, vol.21, No.13, p.985-986  
YANMIN WANG et al., Ultrasonication-Assisted Synthesis of Calcium Carbonate Nanoparticles, Chem.Eng.Comm., 2005年 7月 1日, Vol.192, No.10-12, p.1468-1481  
原島謙一 et al., ナノ粒子/ファイバの製造方法 超高压噴流を用いた微粒化技術, 砥粒加工学会誌, 日本, 2011年 6月 1日, Vol.55, No.6, p.342-345

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 11/18  
D21H 17/67  
D21H 17/69  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)