(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3595686号
(P3595686)
(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月10日(2004.9.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C01F 11/18	C01F 11/18	G
C09C 1/02	C09C 1/02	
D21H 19/38	D21H 19/38	

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-198444
(22)出願日　平成10年7月14日(1998.7.14)
(65)公開番号　特開2000-34120(P2000-34120A)
(43)公開日　平成12年2月2日(2000.2.2)
審査請求日　平成13年6月13日(2001.6.13)

(73)特許権者　591093140
株式会社ファイマテック
東京都港区西新橋２－８－６　住友不動産日比谷ビル１２階
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人　100096194
弁理士　竹内　英人
(74)代理人　100074228
弁理士　今城　俊夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】重質炭酸カルシウムスラリー及びその調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重質炭酸カルシウムの平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７３～８５重量％、液温２０℃における粘度が１５０ｍＰａｓ以下である重質炭酸カルシウム水性スラリーであって、該スラリーに含まれる重質炭酸カルシウムのＢＥＴ比表面積が６～１２m^2／ｇ、粒度分布測定曲線の５０重量％の粒子径と粒度分布測定曲線の１０重量％の粒子径の比（D_{50}／D_{10}）が１．５～２．５であり、かつ粒径が２０μｍより大きい重質炭酸カルシウムの含有量が４０ｐｐｍ以下であることを特徴とする重質炭酸カルシウム水性スラリー。

【請求項２】

重質炭酸カルシウムの平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７４～８０重量％であって、液温２０℃における粘度が３００ｍＰａｓ以下の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に連続的に導入して、下記の式で表される遠心効果Ｚが２００～３０００の範囲内で、重液と軽液とに、遠心分離前の水性スラリーの固形分濃度と遠心分離後の軽液の固形分濃度の差が１重量％以下となるように連続的に遠心分離し、軽液を回収することを特徴とする、固形分濃度が７３～７９重量％であって粒径が２０μｍより大きい重質炭酸カルシウムの含有量が４０ｐｐｍ以下である重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法。

$Z=(N^2\ \pi^2\ r)/(900g)$

（式中、Ｎは回転数［ｒｐｍ］、ｒは転半径［ｍ］、ｇは重力加速度［ｍ／ｓｅｃ^2

］　を表す。）
【請求項３】
重質炭酸カルシウムの平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が３０～７０重量％、液温２０℃における粘度が１００ｍＰａｓ以下の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に連続的に導入して、遠心効果Ｚが１０００～３０００の範囲で、連続的に重液と軽液とに、遠心分離し、重液を回収することを特徴とする、固形分濃度が７３～８５重量％であってＢＥＴ比表面積が６～１２ｍ^2／ｇである重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法。
Ｚ＝（Ｎ^2　π^2　ｒ）／（９００ｇ）
（式中、Ｎは回転数［ｒｐｍ］　、ｒは転半径［ｍ］　、ｇは重力加速度［ｍ／ｓｅｃ^2　］　を表す。）
【請求項４】
重質炭酸カルシウムの平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７４～８０重量％であって、液温２０℃における粘度が３００ｍＰａｓ以下の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に連続的に導入して、下記の式で表される遠心効果Ｚが２００～３０００の範囲内で、重液と軽液とに、遠心分離前の水性スラリーの固形分濃度と遠心分離後の軽液の固形分濃度の差が１重量％以下となるように連続的に遠心分離し、軽液を回収し、この軽液に水を加えて固形分濃度を３０～７０重量％、液温２０℃における粘度を１００ｍＰａｓ以下に調製し、この重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に連続的に導入して、遠心効果Ｚが１０００～３０００の範囲で、連続的に重液と軽液とに、遠心分離し、重液を回収することを特徴とする、請求項１記載の重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法。
Ｚ＝（Ｎ^2　π^2　ｒ）／（９００ｇ）
（式中、Ｎは回転数［ｒｐｍ］　、ｒは転半径［ｍ］　、ｇは重力加速度［ｍ／ｓｅｃ^2　］　を表す。）
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、重質炭酸カルシウム、特に塗工紙塗料用に好適な白色顔料として大量に使用される重質炭酸カルシウム、及びその調製方法に関するものである。
【従来の技術】
塗工用無機顔料として、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、酸化チタンなどが幅広く使用されている。これらの白色顔料は、白紙光沢、白色度、不透明度、平滑、インキ受理性など塗工紙の光学的性質及び印刷適正に大きな影響を及ぼす。これらの白色顔料のうち、重質炭酸カルシウムは、沈降性炭酸カルシウムに比べて粒子径が大きく粒度分布の幅も広いが、安価で流動性に優れており、紙用塗料に多く配合される傾向にある。紙用塗料として用いる場合、炭酸カルシウムの顔料としての性能は粒子径によって大きく変化し、０．２～５μｍの範囲では粒子径は小さくなるにつれて、不透明度、白色度、光沢、インキ受理性は向上するが、０．２μｍ以下になると不透明度と白色度も低下する。
近年、重質炭酸カルシウムについても粒径の小さい製品が提供されているが、単に機械的粉砕をしただけでは粒子径が小さくなるにつれて０．２μｍ以下の粒子の量が増加し、これにより流動性の低下をもたらし、又比表面積の増大に伴い塗工カラーのバインダーの要求量が増え塗工紙の光学特性に悪影響を与えるなど問題も多い。
【０００２】
一般的に、重質炭酸カルシウムは天然の石灰石を機械的に粉砕することによって製造されている。調製方法には乾式粉砕と湿式粉砕があり、乾式粉砕品は空気分級により粒度を調整している。近年、高性能な分級機の開発により粗粒子の除去の精度は向上しているが、粒径が小さくなるにつれて粒子の凝集力が強くなり０．２μｍ以下の微粒子を分離することは困難である。湿式粉砕においても原料粒度や粉砕条件の制御により粗粒子と微粒子の

少ない調製方法が提供されているが、この方法とて十分とはいえない。
一方、スラリー中の粗粒の除去には工業的には振動スクリーンが使用されているが、スクリーンの開目は４５μｍ程度であるので粗粒子の混入が避けられない。粒径が２０μｍよりも大きい粗粒子の混入は、高速塗工において問題となる。例えば、高速塗工に伴い、ブレード圧が上がる為塗料中の水分が原紙に吸収され流動性不良となり、ストリークを引き起こす原因となったり、又リターンカラーの顔料の粒度分布がブロードとなり操業時間とともにカラーの粒度分布をブロードにし、紙質を変化させる要因となっている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量及び０．２μｍ以下の微粒子の含有量が少なく、特に塗工紙塗料用に好適に用いられる重質炭酸カルシウム水性スラリーを提供することを目的とする。
本発明は、又、このような重質炭酸カルシウム水性スラリーの効率的な調製方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
本発明は、特定の高濃度の重質炭酸カルシウム水性スラリーを、特定の条件下で連続的に遠心分離すると２０μｍよりも大きい粗粒子（６３５メッシュオン）を効率的に除去することができ、及び／又はこの分離された水性スラリーを希釈して別の条件で連続的に遠心分離すると０．２μｍ以下の微粒子を効率的に除去することができ、これにより上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたのである。
【０００４】
すなわち、本発明は、重質炭酸カルシウムの平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７３～８５重量％、液温２０℃における粘度が１５０ｍＰａｓ以下である重質炭酸カルシウム水性スラリーであって、該スラリーに含まれる重質炭酸カルシウムのＢＥＴ比表面積が６～１２m^2／ｇ、粒度分布測定曲線の５０重量％の粒子径と粒度分布測定曲線の１０重量％の粒子径の比（D_{50}／D_{10}）が１．５～２．５であり、かつ粒径が２０μｍより大きい重質炭酸カルシウムの含有量が４０ｐｐｍ以下であることを特徴とする重質炭酸カルシウム水性スラリーを提供する。
本発明は、又、重質炭酸カルシウムの平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７４～８０重量％であって、粘度が３００ｍＰａｓ以下の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に連続的に導入して、下記の式で表される遠心効果Ｚが２００～３０００の範囲内で、重液と軽液とに、遠心分離前の水性スラリーの固形分濃度と遠心分離後の軽液の固形分濃度の差が１重量％以下となるように連続的に遠心分離し、軽液を回収し、この軽液に水を加えて固形分濃度を３０～７０重量％、粘度を１００ｍＰａｓ以下に調製し、この重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に連続的に導入して、遠心効果Ｚが１０００～３０００の範囲で、連続的に重液と軽液とに、遠心分離し、重液を回収することを特徴とする、上記特性の重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法を提供する。
【０００５】
【式１】
$Z=(N^2\ \pi^2\ r)/(900g)$
（式中、Ｎは回転数［ｒｐｍ］、ｒは転半径［ｍ］、ｇは重力加速度［m/sec^2］を表す。）
【発明の実施の形態】
本発明で原料として用いる重質炭酸カルシウムスラリーは、天然石灰石を乾式粉砕し得られた粉体に水と分散剤とを添加して水に分散させたものを用いられる。特に、このようにして調製した水性スラリーを、さらに、ビーズミル等を用い湿式粉砕したものが好ましい。
【０００６】
本発明では、天然石灰石を直ちに湿式粉砕することができるが、湿式粉砕に先立って、予めを乾式粉砕するのがよい。乾式粉砕では、石灰石の粒径を４０ｍｍ以下、好ましくは平

均粒径を２ｍｍ～２μｍ程度に粉砕しておくのがよい。
本発明では、次に、上記粉砕した石灰石の表面に有機分散剤が施すのがよい。これは種々の方法で行うことができるが、乾式粉砕した石灰石を有機分散剤の存在下で湿式粉砕することにより行うのが好ましい。
具体的には、石灰石／水性媒体（好ましくは水）との重量比が３０／７０～８５／１５、好ましくは６０／４０～８０／２０の範囲となるように石灰石に水性媒体を加え、ここに分散剤を加える。使用する分散剤の量は特に限定されないが、重質炭酸カルシウム１００重量部当たり固形分として０．１～２．０重量部用いるのが好ましく、より好ましくは０．３～１．０重量部添加し、常法により湿式粉砕する。又は、上記範囲の量となる分散剤を予め溶解してなる水性媒体を石灰石と混合し、常法により湿式粉砕する。湿式粉砕は、バッチ式でも連続式でもよく、サンドミル、アトライター、ボールミルなどの粉砕媒体を使用したミルなどが使用するのが好ましい。このように湿式粉砕することにより、平均粒径が２μｍ　以下、好ましくは平均粒径２～０．５μｍ　、より好ましくは平均粒径１．５～０．５μｍ　のものが得られる。又、液温２０℃における粘度を３００ｍＰａｓ以下に調整したものが好ましく、特に５０～２００ｍＰａｓに調整したものが好ましい。
【０００７】
ここで、分散剤としては、水溶性カチオン系界面活性剤（Ａ）、水溶性アニオン系界面活性剤（Ｂ）および水溶性非イオン系界面活性剤（Ｃ）があげられる。
有機分散剤として用いる水溶性カチオン系界面活性剤（Ａ）としては、第１、２、３級アミン塩型カチオン系低分子または高分子界面活性剤および第４級アンモニウム塩型カチオン系低分子または高分子界面活性剤が挙げられる。
第１～３級アミン塩型低分子界面活性剤としては、例えば高級アルキルアミン塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物、ソロミンＡ型アミン塩、サパミンＡ型アミン塩、アーコベルＡ型アミン塩およびイミダゾリン型アミン塩等が挙げられる。
第４級アンモニウム塩型低分子界面活性剤としては、例えば高級アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、サパミン型第４級アンモニウム塩、イミダゾリン型第４級アンモニウム塩およびアルキルピリジウム塩等が挙げられる。
【０００８】
第１～３級アミン塩型高分子界面活性剤としては、例えばポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミン塩、ポリアミン・ジシアンジアミド縮合塩、ポリジアリルアミン塩等が挙げられ、第４級アンモニウム塩型高分子界面活性剤としては、例えばポリスチレンメチルアミノトリメチルアンモニウム塩、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩、トリメチルアミノエチル（メタ）アクリレートアンモニウム塩およびポリＮ－アルキルピリジン塩等が挙げられる。
これらのカチオン系界面活性剤の内、湿式粉砕時に高濃度スラリーを得るためには、アミン塩型高分子界面活性剤または第４級アンモニウム塩型高分子界面活性剤が好ましいが、特に好ましいものとしてジアリルアミンの単独またはビニール化合物との共重合物の塩およびポリジアリルジメチルアンモニウム塩が挙げられる。このような高分子分散剤としては、特開平７－３００５６８号公報に記載の水溶性カチオン性コポリマー分散剤が好ましい。特開平７－３００５６８号公報における該水溶性カチオン性コポリマー分散剤の記載は、本明細書の記載に含まれるものとする。これらの分子量は、特に限定はないが、好ましくは１０００～１５００００であり、更に好ましくは５０００～８００００である。
【０００９】
有機分散剤として用いる水溶性界面活性剤（Ｂ）としては、官能基としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩およびリン酸エステル塩を持つ低分子または高分子界面活性剤が挙げられる。
低分子カルボン酸塩としては、例えばラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムおよびオレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩、高級アルコールポリエチレンオキサイドエーテル酢酸塩、ペルフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられ、高分子カルボン酸塩と

しては、例えばポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸－マレイン酸共重合物の塩等のカルボン酸単量体の単独または少なくとも２つ以上からなる共重合物またはその塩、ビニル化合物とカルボン酸系単量体との共重合物またはその塩およびカルボキシメチルセルロース等が挙げられる。
低分子硫酸エステル塩としては、例えば高級アルコールポリエチレンオキサイド硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸、硫酸化オレフィンおよびアルキルフェノールポリエチレンオキサイド硫酸エステル塩等が挙げられる。
【００１０】
低分子スルホン酸塩としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、アルカンポリスルホン酸塩、ペルフルオロアルキルスルホン酸塩、イゲポンＴ型およびエアロゾル型等が挙げられ、高分子スルホン酸塩としては、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニルスルホン酸塩、ポリアリールスルホン酸塩およびアクリルアミドとアクリルアミドプロパンスルホン酸の共重合物の塩等が挙げられる。
共重合型高分子界面活性剤としては、例えばカルボン酸単量体とスルホン酸単量体からなる共重合体またはその塩が挙げられる。
低分子リン酸エステル塩としては、例えば高級アルコールモノリン酸エステル塩、高級アルコールポリエチレンオキサイドリン酸エステル塩およびアルキルフェノールポリエチレンオキサイドリン酸エステル塩等が挙げられる。
【００１１】
これらのアニオン系界面活性剤の内、湿式粉砕時に高濃度スラリーを得るためには、高分子型界面活性剤が好ましいが、特に好ましいものとして、ポリアクリル酸またはその塩、ポリアクリル酸－マレイン酸共重合物またはその塩等のカルボン酸単量体の単独または少なくともそれらの２つ以上からなる共重合物またはその塩が挙げられる。これらの分子量は、特に限定はないが、好ましくは１０００～１０００００であり、更に好ましくは５０００～５００００である。
有機分散剤として使用する水溶性界面活性剤（Ｃ）としては、ポリエチレングリコール型および多価アルコール型非イオン界面活性剤が挙げられる。
ポリエチレングリコール型としては、例えば高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物およびポリエーテル変成シリコーン等が挙げられる。
【００１２】
多価アルコール型としては、例えばグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステルまたはそのエチレンオキサイド付加物およびアルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられ、更にメチルセルロース（ＭＣ）、ハイドロオキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、ポリビニールアルコール（ＰＶＡ）、ポリアルキレンオキサイドビニールエテル化合物およびポリハイドロキシルアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
これらの非イオン系界面活性剤の内、湿式粉砕時に高濃度スラリーを得るためには、高分子型界面活性剤が好ましいが、特に好ましいものとして抵重合度の部分ケン化ポバールおよびポリハイドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
上記種々の分散剤のうち、特に、ポリアクリル酸系分散剤（例えばサンノプコ社製：Ｆ－１３０）が好ましい。
【００１３】
本発明では、上記方法において、重質炭酸カルシウム水性スラリー濃度を所定の濃度に調整し、次に遠心分離機を用いる次の方法により、本発明の重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製する。

方法１
上記の方法により湿式粉砕した平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７４～８０重量％（好ましくは７５～７７重量％）であって、液温２０℃における粘度が３００ｍＰａｓ以下（より好ましくは２００ｍＰａｓ以下、特に５０～１５０ｍＰａｓ）の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に導入して、下記の式で表される遠心効果Ｚが２００～３０００（好ましくは５００～１５００）の範囲で、重液と軽液とに、遠心分離前の水性スラリーの固形分濃度と遠心分離後の軽液の固形分濃度の差が１重量％以下（好ましくは０．２～０．５重量％）となるように連続的に遠心分離し、粗粒子を含有する重液を除去し、軽液を回収することを特徴とする、固形分濃度が７３～７９重量％（好ましくは７４～７６重量％）であって粒径が２０μｍより大きい重質炭酸カルシウムの含有量が４０ｐｐｍ以下（好ましくは２０ｐｐｍ以下）である重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法。
【式２】
$Z=(N^2\ \pi^2\ r)/(900g)$
（式中、Ｎは回転数［ｒｐｍ］、ｒは転半径［ｍ］、ｇは重力加速度［ｍ／ｓｅｃ^2］を表す。）
【００１４】
方法２
上記の方法により湿式粉砕した平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が３０～７０重量％（好ましくは４０～６０重量％）であって、液温２０℃における粘度が１００ｍＰａｓ以下（好ましくは５０ｍＰａｓ以下、特に１０～４０ｍＰａｓ）の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に導入して、遠心効果Ｚが１０００～３０００（好ましくは１５００～３０００）の範囲で、連続的に重液と軽液とに、遠心分離し、微粒子を含有する軽液を除去し、重液を回収することを特徴とする、固形分濃度が７３～８５重量％（好ましくは７５～８０重量％）であって、ＢＥＴ比表面積が６～１２ｍ^2／ｇである重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法。
【００１５】
方法３
上記の方法により湿式粉砕した平均粒径が０．５～２μｍ、固形分濃度が７４～８０重量％（好ましくは７５～７７重量％）であって、液温２０℃における粘度が３００ｍＰａｓ以下（より好ましくは２００ｍＰａｓ以下、特に５０～１５０ｍＰａｓ）の重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に導入して、遠心効果Ｚが２００～３０００（好ましくは５００～１５００）の範囲で、重液と軽液とに、遠心分離前の水性スラリーの固形分濃度と遠心分離後の軽液の固形分濃度の差が１重量％以下となるように連続的に遠心分離し、粗粒子を含有する重液を除去し、軽液を回収し、次いで、得られた軽液を水で希釈してその固形分濃度を３０～７０重量％（好ましくは４０～６０重量％）、粘度を１００ｍＰａｓ以下（好ましくは５０ｍＰａｓ以下、特に１０～４０ｍＰａｓ）に調製し、この重質炭酸カルシウム水性スラリーを遠心分離機に導入して、遠心効果Ｚが１０００～３０００（好ましくは１５００～３０００）の範囲で、連続的に重液と軽液とに、遠心分離し、微粒子を含有する軽液を除去し、重液を回収することを特徴とする、固形分濃度が７３～８５重量％（好ましくは７５～８０重量％）であって、ＢＥＴ比表面積が６～１２ｍ^2／ｇである重質炭酸カルシウム水性スラリーの調製方法。
【００１６】
上記遠心分離操作は、遠心分離器に１回または複数回通液して行うことができる。
本発明で用いる遠心分離器は一般に固液分離や分級に用いられるものでよく、例えばデカンタータイプ、バスケットタイプなどの遠心分離器があげられる。このうち、デカンタータイプの遠心分離器が好ましく、この遠心分離機は、排水処理、カオリンの分級等に使用されており、比重差がある２～５μｍ程度以上の微粒から大粒子の分離や脱水に用いられているが、極微粒子の分離には不適で、許容供給濃度は０．５～５０重量％といわれている。塗工用に提供される分散性のよい重質炭酸カルシウムスラリーを遠心分離機で処理す

ると遠心分離機内でハードケーキを作り排出が難しいとされており、従来の技術では高濃度スラリーを供給することは行われていない。本発明では、重質炭酸カルシウムスラリーを高濃度で供給することにより、遠心分離器内での沈降速度をコントロールし、ハードケーキを作ることなくダイラタントなスラリー状態での排出を可能とした。粒度分布は遠心効果、供給液濃度、供給液量を任意に調整することによって任意に制御できる。

【００１７】

【発明の効果】

本発明によれば、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量及び０．２μｍ以下の微粒子の含有量が少ない重質炭酸カルシウム水性スラリーが提供される。又、本発明によれば、このような特性の重質炭酸カルシウム水性スラリーを効率的に調製できる方法が提供される。本発明により得られた重質炭酸カルシウム水性スラリーは、紙塗工に好適に用いられるが、その用途は紙塗工用に限られず、そのまま又は常法により乾燥してペイント、研磨剤、建材、及びプラスチックやゴムなどの充填剤として使用することができる。

次に本発明を実施例により説明する。

【００１８】

【実施例】

実施例１

平均粒子径８μｍの重質炭酸カルシウム（日本セメント石灰石原料の乾式粉砕品）に水を加え、重質炭酸カルシウム１００重量部当たりアニオン分散剤（ポリアクリル酸系分散剤、サンノプコ社製：Ｆ－１３０）を０．８重量部加え、テーブル式媒体攪拌ミルを用い、直径１．２ｍｍのガラスビーズ充填率１７０％、周速１０ｍ／ｓｅｃ　で湿式粉砕し、次いで３５０Ｍｅｓｈスクリーンを通し分級し重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製した（平均粒子径１．１０８μｍ、粒径２０μｍ以上１００ｐｐｍ、粒径０．２μｍ以下０．８％、固形分濃度７５．５９重量％、２０℃における粘度１３０ｍＰａｓ）。

この水性スラリーをデカンタータイプの遠心分離器（回転半径０．０７７ｍ、有効体積１．８リットル）に０．３６７m^3　／ｈで供給し、１５００Ｇの遠心力をかけたところ（遠心効果Ｚ１５００）、粗粒が遠心分離器の内壁に沈降した。この沈降した粗粒子をスクリュウによって外部に搬送、排出した。この時、排出された粗粒子を含むスラリー（重液）の濃度は８３．２８重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．３９９μｍであった。

【００１９】

一方、遠心分離器から排出された水性スラリー（軽液）の濃度は７５．３９重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．０８４μｍ、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量は０．８ｐｐｍであった。尚、遠心分離器からの水性スラリー回収側には適量の水をシャワーリングし、水性スラリーの固形分濃度の調整並びに固化防止を行った。

このようにして得た重質炭酸カルシウム水性スラリーの特性をまとめて表－１に示す。

【００２０】

実施例２

先ず、実施例１と同様の方法により、重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製した（平均粒子径１．３４１μｍ、粒径２０μｍ以上４５５ｐｐｍ、粒径０．２μｍ以下０．６９％、固形分濃度７６．２２重量％、２０℃における粘度１２０ｍＰａｓ）。

この水性スラリーを実施例１で用いたのと同じ遠心分離機に０．８２５m^3／ｈで供給し、１５００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ１５００）、実施例１と同様にして粗粒と水性スラリーを回収した。粗粒子を含むスラリー（重液）の濃度は８６．０重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径２．０１８μｍであった。

一方、遠心分離器から排出された水性スラリー（軽液）の濃度は７５．８９重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．３２８μｍ、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量は６ｐｐｍであった。

【００２１】

実施例３
先ず、実施例１と同様の方法により、重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製した（平均粒子径１．２８４μｍ、粒径２０μｍ以上３７５ｐｐｍ、粒径０．２μｍ以下０．８２％、固形分濃度７３．９３重量％、２０℃における粘度７０ｍＰａｓ）。
この水性スラリーを実施例１で用いたのと同じ遠心分離機に０．５９０m^3／ｈで供給し、６００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ６００）、実施例１と同様にして粗粒と水性スラリーを回収した。粗粒子を含むスラリー（重液）の濃度は８５．６３重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径２．０７９μｍであった。
一方、遠心分離器から排出された水性スラリー（軽液）の濃度は７３．５３重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．２８４μｍ、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量は１２ｐｐｍであった。
【００２２】
実施例４
先ず、実施例１と同様の方法により、重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製した（平均粒子径１．１０４μｍ、粒径２０μｍ以上１０５ｐｐｍ、粒径０．２μｍ以下１．０２％、固形分濃度７６．９５重量％、２０℃における粘度１５０ｍＰａｓ）。
この水性スラリーを実施例１で用いたのと同じ遠心分離機に０．６８４m^3／ｈで供給し、２１００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ２１００）、実施例１と同様にして粗粒と水性スラリーを回収した。粗粒子を含むスラリー（重液）の濃度は８４．２３重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．３９２μｍであった。
【００２３】
一方、遠心分離器から排出された水性スラリー（軽液）の濃度は７４．９１重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．０９６μｍ、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量は３ｐｐｍであった。
このようにして得られた水性スラリーを水で希釈して固形分濃度５６重量％に調整し、前工程で用いたのと同じタイプの遠心分離機に０．１６２m^3／ｈで供給し、１７００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ１７００）、実施例１と同様にして重液と軽液とを分離した。軽液の濃度は３６．２８重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径０．３５４μｍであった。
一方、遠心分離器から排出された重液の濃度は７８．４２重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．１７４μｍ、０．２μｍよりも小さい微粒子の含有量は０％であった。
【００２４】
実施例５
先ず、実施例１と同様の方法により、重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製した（平均粒子径１．１００μｍ、粒径２０μｍ以上９５ｐｐｍ、粒径０．２μｍ以下０．９１％、固形分濃度５８．０重量％、２０℃における粘度３０ｍＰａｓ）。
この水性スラリーを実施例１で用いたのと同じ遠心分離機に０．２５２m^3／ｈで供給し、１４００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ１４００）、実施例１と同様にして粗粒と水性スラリーを回収した。粗粒子を含むスラリーの濃度は８０．３５重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．３４２μｍであった。
一方、遠心分離器から排出された水性スラリーの濃度は５７．０重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径０．７６２μｍ、２０μｍよりも大きい粗粒子の含有量は０．１ｐｐｍであった。
このようにして得られた水性スラリーを、前工程で用いたのと同じタイプの遠心分離機に０．１６２m^3／ｈで供給し、２１００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ２１００）、実施例１と同様にして重液と軽液とを分離した。軽液の濃度は４０．２６重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径０．３６５μｍであった。
【００２５】
一方、遠心分離器から排出された重液の濃度は７８．２９重量％であり、この中に含まれ

る重質炭酸カルシウムの平均粒子径０．８７９μｍ、０．２μｍよりも小さい微粒子の含有量は０．６７％であった。

実施例６

先ず、実施例１と同様の方法により、重質炭酸カルシウム水性スラリーを調製した（平均粒子径１．１００μｍ、粒径２０μｍ以上９５ｐｐｍ、粒径０．２μｍ以下０．９１％、固形分濃度６０．３重量％、２０℃における粘度４５ｍＰａｓ）。

この水性スラリーを実施例１で用いたのと同じ遠心分離機に０．１６２m^3　／ｈで供給し、１７００Ｇの遠心力をかけ（遠心効果Ｚ１７００）、実施例１と同様にして軽液と重液を回収した。軽液の濃度は４９．１２重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径０．５１２μｍであった。

一方、遠心分離器から排出された重液の濃度は７７．５８重量％であり、この中に含まれる重質炭酸カルシウムの平均粒子径１．２４９μｍ、０．２μｍよりも小さい微粒子の含有量は０％であった。

実施例１～６に記載の特性及び得られたスラリー及び市販品Ａ及びＢの特性を以下の方法で測定した。

【００２６】

粘度

水性スラリーの温度を２０℃に調整した後、東京計器社製：Ｂ型粘度計、スピンドル＃２、ローター回転数６０ｒｐｍ　で測定した。

固形分濃度

１０５±５℃での絶乾重量を求め固形分濃度を算出した。

ＢＥＴ比表面積測定方法

ＢＥＴ比表面積測定装置：湯浅アイオニクス社製：モノソーブ型で測定した。粒度分布

レーザー回折式粒度分布測定装置：日機装社製：Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　Ｘ－１００　で測定した。得られた粒度分布測定曲線の５０重量％の粒子径を平均粒子径とし、又粒度分布測定曲線の５０重量％の粒子径と粒度分布測定曲線の１０重量％の粒子径の比をD_{50}／D_{10}として求めた。尚、粒度分布の幅が狭い程、この比率は１に近づく。

実施例１～３で得られたスラリーの特性を表－１に、実施例４～６で得られたスラリーと市販品Ａ及びＢの特性を表－２に示す。

【００２７】

【表１】

表－１

実施例 No.	平均粒子径 (μm)	固形分濃度 (%)	処理前後の固形分濃度差（%）	20μmより大きい粒子量(ppm)
1	1.084	75.39	0.20	0.8
2	1.328	75.89	0.33	6
3	1.284	73.53	0.40	12

【００２８】

【表２】

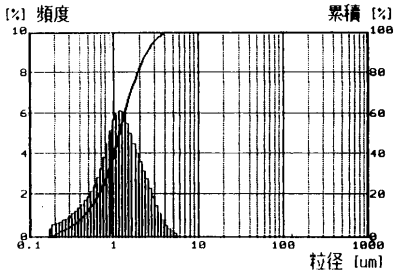
表－２

	BET 比表面積 (m^2/g)	D_{50}/D_{10}	平均粒子径（μm）	固形分濃度（%）	粘度（mPas）	ハンター白色度（%）
市販品Ａ	10.8	2.63	1.156	75.2	130	95.2
市販品Ｂ	14.9	2.65	0.807	75.2	250	94.8
実施例４	6.7	2.14	1.174	78.42	103.0	96.2
実施例５	8.6	2.08	0.879	78.29	148.5	96.2
実施例６	6.9	2.02	1.249	77.58	77.5	95.7

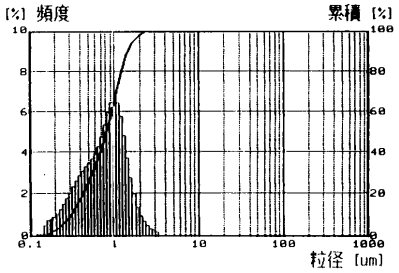
【００２９】
表－２の粒度分布を制御した本発明の重質炭酸カルシウムスラリーはD_{50}／D_{10}とＢＥＴ比表面積が従来品に比べ小さく微粒子が除去されていることがわかる。例えば市販品Ｂは光沢向上を目的に提供されているが、一般に使用されている市販品Ａに比べ比表面積が大きくバインダー等の必要量が増加し塗工紙の光学特性に悪影響を与える。しかし、本発明品の実施例５では市販品Ａに比べ平均粒子径が小さいにも関わらず、ＢＥＴ比表面積も小さく、バインダーの必要量も少なく塗工紙の光学特性に良好な影響を与えることができる。また、市販品は微粒化に伴い製品の白色度が低下するが、本発明品は０．２μｍ以下の微粒子を除去したため、白色度も向上している。

【図面の簡単な説明】
【図１】市販品Ａの粒度分布曲線を示す。
【図２】市販品Ｂの粒度分布曲線を示す。
【図３】実施例４で得られた重質炭酸カルシウム水性スラリーの粒度分布曲線を示す。
【図４】実施例５で得られた重質炭酸カルシウム水性スラリーの粒度分布曲線を示す。

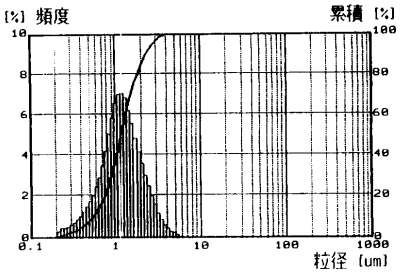
【図１】



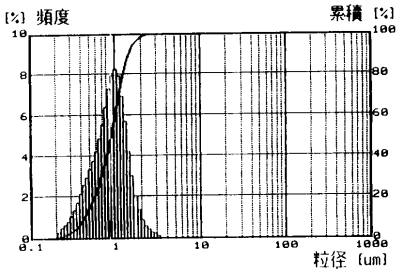
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100082821
弁理士　村社　厚夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(72)発明者　片山　正治
東京都港区西新橋２－８－６　住友不動産日比谷ビル１２階　株式会社　ファイマテック内
(72)発明者　高瀬　祐美子
東京都港区西新橋２－８－６　住友不動産日比谷ビル１２階　株式会社　ファイマテック内

審査官　安齋　美佐子

(56)参考文献　特開２０００－００７３３０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１９４７３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２２５５２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０８７４１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２０４６６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１４４２９６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０８１７０９（ＪＰ，Ａ）

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