



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201627225 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：104141481

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : C01F11/18 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/12 歐洲專利局 14197536.7

(71)申請人：歐米亞國際公司(瑞士) OMYA INTERNATIONAL AG (CH)  
瑞士(72)發明人：茂爾 馬克 MAURER, MARC (FR)；史格里茲札克 瑪提歐 SKRZYPCZAK,  
MATHIEU (FR)；佩多索 路易斯 PEDROSO, LUIS (PT)；史匹格 霍格 SPIEGEL,  
HOLGER (AT)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

製造沉澱碳酸鈣之改良方法

IMPROVED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE

(57)摘要

本發明係關於一種允許較可持續地且成本有效地使用石灰乳之製備沉澱碳酸鈣的方法。可獲得產物展示良好光學性質以及精細粒徑分佈。

The present invention relates to a process for the preparation of precipitated calcium carbonate allowing for a more sustainable and cost-efficient use of milk of lime. The obtainable products show good optical properties as well as fine particle size distributions.

## 發明摘要

※ 申請案號： 104141481

※ 申請日： 104. 12. 10

※IPC 分類： C1F 11 / 18 (2006.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

製造沉澱碳酸鈣之改良方法

IMPROVED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PRECIPITATED  
CALCIUM CARBONATE

### 【中文】

本發明係關於一種允許較可持續地且成本有效地使用石灰乳之製備沉澱碳酸鈣的方法。可獲得產物展示良好光學性質以及精細粒徑分佈。

### 【英文】

The present invention relates to a process for the preparation of precipitated calcium carbonate allowing for a more sustainable and cost-efficient use of milk of lime. The obtainable products show good optical properties as well as fine particle size distributions.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【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

# 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)**

製造沉澱碳酸鈣之改良方法

IMPROVED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PRECIPITATED  
CALCIUM CARBONATE

**【技術領域】**

**【0001】** 本申請案係關於一種製造沉澱碳酸鈣之方法。

**【先前技術】**

**【0002】** 一般而言，碳酸鈣在造紙工業中廣泛地用作紙張的填料組分或塗佈顏料。其為用於增加紙片亮度及不透明度的低成本、高亮度填料。由於造紙廠自酸性紙張製造轉化至鹼性紙張製造，其使用在最近數十年大大增加。碾磨天然碳酸鈣（ground natural calcium carbonate；GCC）及合成碳酸鈣均用於造紙工業。典型地，天然碳酸鈣來源（例如，石灰石）在其用於紙張之前碾磨至較小粒徑，而合成碳酸鈣利用沉澱反應製造且因此稱作沉澱碳酸鈣（precipitated calcium carbonate；PCC）。

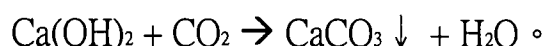
**【0003】** 除其用於紙張製造工業以外，沉澱碳酸鈣亦用於各種其他目的，例如作為塗料工業的填料或顏料，且作為功能填料用於製造塑膠材料、塑料熔膠、密封化合物、印刷油墨、橡膠、牙膏、化妝品等。

**【0004】** 沉澱碳酸鈣以三種主要晶形存在：方解石、文石及六方方解石，且此等晶形各自存在許多不同多晶型物（晶體慣態）。方解石具有三方結構，其典型晶體慣態為諸如偏三角面體（scalenohedral；S-PCC）、菱面體（rhombohedral；R-PCC）、六方稜柱形、軸面、膠狀（colloidal；C-PCC）、

立方體及稜柱形（prismatic；P-PCC）。文石為斜方晶結構，其典型晶體慣態為雙晶六方稜柱形晶體，以及不同類別之細長稜柱形、彎曲葉片狀、陡角錐狀、鑿子狀晶體，分枝樹狀及珊瑚或蠕蟲樣形式。

【0005】 在此等形式之中，方解石之偏三角面體形式尤其適於在造紙工業中用作膨化顏料，因為其製造相對較廉價且其具有合乎需要的光散射性質。

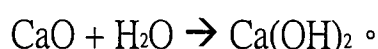
【0006】 通常，藉由在碳酸化步驟中將二氧化碳引入至氫氧化鈣之水性懸浮液（所謂的「石灰乳」）中製備沉澱碳酸鈣：



【0007】 典型地，相比於碾磨天然碳酸鈣，藉由石灰乳之碳酸化所獲得之沉澱碳酸鈣當在紙張應用中用作填料或塗佈顏料時展示優良乳濁性質及增白作用。

【0008】 在先前技術中，亦已知藉由將氫氧化鈣之水性懸浮液引入至碳酸水中透過所謂的「反向」碳酸化來製備沉澱碳酸鈣。或者，沉澱碳酸鈣亦可為使鈣鹽與碳酸鹽（例如，氯化鈣及碳酸鈉）在水性環境中接觸之產物。沉澱碳酸鈣描述於例如 EP 2 447 213、EP 2 524 898 及 EP 2 371 766 中。

【0009】 如上文已所述，用於製造沉澱碳酸鈣之最常見方法涉及石灰乳之碳酸化，石灰乳係藉由在所謂的消化製程中使氧化鈣（亦稱作燒石灰或生石灰）與水接觸而獲得：



【0010】 氫氧化鈣水溶性差且展示每公升水 1.2 至 1.7 g 的溶解度。因此，以懸浮液形式獲得由以上消化製程產生之產物。

【0011】 實際上，該等氫氧化鈣懸浮液之最大固體含量以該懸浮液之總重量計高達約 40 重量%。然而，在 EP 2 371 766 中，描述了在不添加黏度減少物質的情況下已變得難以製備及處理具有超過 30 重量%之固體含量的石灰乳。

【0012】 在製備及碳酸化石灰乳中，另一主要問題係關於粗粒 (grit) 之存在，其為在碳酸化製程中不展示反應性或僅展示低反應性的粒狀物。

【0013】 粗粒對二氧化碳之低反應性可藉由其化學組成物解釋。典型地，粗粒由 50 至 90 重量%且通常 70 至 90 重量%碳酸鈣及其他無機礦物組成。存在於粗粒部分中的另外組分可因此為其他不可溶或難溶碳酸鹽（例如，碳酸鎂）且亦常為砂。此外，粗粒亦可含有少量氫氧化鈣，例如呈至少部分地由碳酸鈣覆蓋之氫氧化鈣粒子形式。

【0014】 碳酸化步驟中石灰乳中粗粒之存在具有若干缺點，且可例如導致沉澱碳酸鈣之亮度下降，其可藉由該粗粒中存在砂及其他非白色礦物解釋。此外，粗粒之存在亦可導致沉澱碳酸鈣之不當粒徑分佈，例如導致顯著增加之最大粒徑 ( $d_{98}$ )。

【0015】 為了解決此等缺陷，非常常見為在碳酸化之前的分離步驟中，例如在上游篩選製程中自石灰乳移除粗粒。自石灰乳分離之粗粒部分當今仍視為廢料，尤其由於其在大多數情況下低於 90%或甚至低於 80%之低亮度 (R457)。

【0016】 舉例而言，WO 2005/033403 揭示一種包含鹼土金屬碳酸鹽及基體之組成物，其中該組成物具有減少之量之粗粒，諸如相對於該組成物之總重量小於或等於約 0.5 重量%之量。該組成物可為用於例如造紙應用之

填料組成物。其中該鹼土金屬為碳酸鈣，可在沉澱該鹼土金屬與該基體之前藉由對消石灰漿料進行除砂來減少粗粒。除砂可藉由對石灰漿料進行液力分離來進行。

【0017】 WO 2011/154610 揭示一種用於在與纖維網機器有關地配置之 PCC 之連續製造製程中連續製造石灰乳之方法及裝置。根據該方法，石灰在消化裝置中在至少 80°C，較佳至少 85°C，更佳至少 100°C 之溫度下消化，接著即刻且在將石灰乳引入至 PCC 之製造製程中之前藉由自石灰乳分離過大氫氧化鈣粒子來清潔所製造之石灰乳。

【0018】 然而，移除非所需粗粒可導致增加材料及製造成本，因為，一方面，經移除之粗粒材料包括於氧化鈣或石灰乳之購買價格中，且另一方面亦可造成相當大的棄置成本。

【0019】 因此，仍需要改良製備沉澱碳酸鈣之方法，以便減少或避免前述技術缺陷中之一或多者。

#### 【發明內容】

【0020】 在此方面，本發明之一個目標可見於提供允許較可持續地且成本有效地使用石灰乳之製備沉澱碳酸鈣的方法。

【0021】 上述及其他問題可藉由如本文在申請專利範圍獨立項中所定義之標的物解決。

【0022】 本發明之第一態樣係關於一種製備沉澱碳酸鈣之方法，該方法包含以下步驟：

(a) 提供石灰乳；

(b) 在一或多個步驟中，自步驟 (a) 中所提供之石灰乳分離粗粒，該

粗粒對應於藉由具有 400  $\mu\text{m}$  或更精細篩孔度之篩網截留的尺寸過大部分，獲得：

(i) 粗粒減少之石灰乳，及

(ii) 一或多個粗粒部分；

(c) 在至少一個研磨部件中研磨步驟 (b) 之粗粒部分中之一或多者，

獲得精細粗粒；且

(d) 使以下物經受碳酸化步驟：

(i) 步驟 (c) 之精細粗粒，抑或

(ii) 包含步驟 (b) 之粗粒減少之石灰乳及步驟 (c) 之精細粗粒的混

合物；

其中該碳酸化步驟包含引入二氧化碳，獲得沉澱碳酸鈣。

**【0023】** 根據本發明之方法為一種包含碳酸化步驟之用於自石灰乳製備沉澱碳酸鈣的方法。在該碳酸化步驟中（稱為步驟 (d)），使 (i) 精細粗粒抑或 (ii) 精細粗粒及粗粒減少之石灰乳之混合物與二氧化碳接觸，形成固體碳酸鈣之沉澱物。碳酸化步驟 (d) 之選項 (i) 及 (ii) 之共同特徵為對自方法步驟 (a) 中所提供之石灰乳分離粗粒且在碳酸化之前研磨該粗粒所獲得的精細粗粒進行碳酸化。

**【0024】** 本發明之另一態樣係關於礦物填料產物。該產物可藉由根據本發明之方法獲得。

**【0025】** 本發明之又一態樣係關於將根據本發明之沉澱碳酸鈣用於聚合物組成物、造紙、紙製品、紙張塗層、農業應用、塗料、黏著劑、密封劑、建築應用、食品應用、醫藥應用或化妝品應用，較佳用於造紙、紙



製品或紙張塗層。

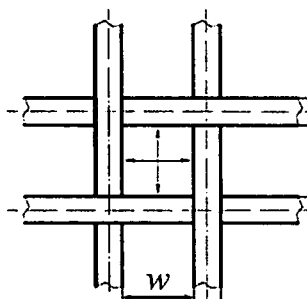
【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0026】 如本文所用之術語「粗粒」或「粗粒部分」可定義為藉由具有指定篩孔度（例如，400  $\mu\text{m}$ ）之篩網截留的尺寸過大部分。視用於篩選之篩孔度而定，粗粒部分可占存在於石灰乳中的全部固體之 3 至 8 重量%。舉例而言，粗粒可發現於經煅燒之石灰或石灰乳中，且可尤其包括石英及未燒碳酸鈣。此等化合物當存在於石灰乳中時可不展示對二氧化碳之反應性或僅展示對二氧化碳之低反應性，且因此應在該石灰乳之碳酸化之前移除。

【0027】 如用於本申請案之術語「篩孔度」（符號： $w$ ）指如根據 ISO 3310-1:2000(E)所定義之金屬線篩網之篩孔度。



【0028】 其中粗粒部分之粒徑藉由其「粒徑分佈」描述，值  $d_x$  代表特定直徑，其中  $x$  體積%之粒子之直徑小於  $d_x$ 。此意謂例如： $d_{98}$  值（亦稱作「最大值（topcut）」）為特定粒徑，粗粒部分之所有粒子中之 98 體積%之粒子小於所指示值。在此情況下， $d_{50}$  值為「體積中值粒徑」，所有粒子中之 50 體積%之粒子小於所指示粒徑。在本申請案內定義的小於 45  $\mu\text{m}$  之粗粒粒徑可使用具有經定義之 1.57 之 RI 及 0.005 之 iRI 的馬爾文粒度分析儀 2000 雷

射繞射系統 (Malvern Mastersizer 2000 Laser Diffraction System) 及馬爾文應用軟體 5.60 (Malvern Application Software 5.60) 測定。量測用水性分散液進行。使用高速攪拌器分散樣品。在粗粒粒徑為  $45\ \mu\text{m}$  或大於  $45\ \mu\text{m}$  情況下，使用根據 ISO 3310-1:2000(E) 標準之部分篩選測定粒徑分佈。

【0029】 對於所有其他粒子，尤其可根據本發明之方法獲得之沉澱碳酸鈣之彼等粒子，值  $d_x$  代表特定直徑， $x$  重量%之粒子之直徑小於  $d_x$ 。此意謂例如： $d_{98}$  值（亦稱為「最大值」）為粒徑，部分之所有粒子中之 98 重量%之粒子小於指示值。在此情況下， $d_{50}$  值為「重量中值粒徑」，所有粒子中之 50 重量%之粒子小於所指示粒徑。小於  $45\ \mu\text{m}$  之粒徑可基於藉由使用 Micromeritics Instrument 公司之 Sedigraph™ 5100 instrument 進行的量測測定。方法及儀器已為熟習此項技術者所知且常用於測定填料及顏料之粒徑。量測係在 0.1 重量%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  水溶液中進行。使用高速攪拌器及超音波分散樣品。在粒徑為  $45\ \mu\text{m}$  或大於  $45\ \mu\text{m}$  情況下，使用根據 ISO 3310-1:2000 標準之部分篩選測定粒徑分佈。

【0030】 必要時，在本發明之含義中之懸浮液之「固體含量」可使用來自 Mettler-Toledo 之水分分析儀 HR73 ( $T=120^\circ\text{C}$ ，自動關閉 3，標準乾燥) 用 5 至 20 g 之樣品尺寸測定。

【0031】 作為%給出且與碳酸化步驟中粗粒添加的特定時間有關的任何指定「氫氧化鈣轉化成沉澱碳酸鈣」係基於直至碳酸鈣之沉澱完成為止的假定恆定反應速率。基於此恆定反應速率，根據比較實驗之總反應時間（100%轉化）在總反應時間線性時間尺度上計算本文中定義之轉化百分比。該比較實驗中的總反應時間為在相同條件下但在不添加粗粒的情況

下，可觀測到具有超過 45°的傳導率曲線拐點斜率的傳導率最小值的時間。舉例而言，若精細粗粒將在對應於氫氧化鈣之 50%轉化時添加至粗粒減少之石灰乳，則此意謂該精細粗粒在總反應時間的 50%時添加，該總反應時間係在不添加精細粗粒之比較實驗中測定（例如，若在比較實驗中觀測到之總反應時間為 30 min，則在自碳酸化開始 15 min 時）。懸浮液之傳導率直接在反應容器中在反應期間使用裝備有對應 Mettler Toledo 傳導率擴充部件及 Mettler Toledo InLab® 730 傳導率探頭之 Mettler Toledo Seven Multi 量測。首先使用來自 Mettler Toledo 之市售傳導率校準溶液在相關傳導率範圍內校準儀器。藉由線性校正模式自動校正溫度對傳導率之影響。

【0032】 如本申請案中給定之「亮度（R457）」值（%）可根據 ISO 2469:2007 量測（R457 使用 Elrepho 分光光度計）。出於此目的，所有樣品在量測之前在 105°C 下經隔夜乾燥，獲得以全部樣品重量計小於 0.5 重量%之總水分含量。

【0033】 在通篇本文中，礦物填料之「比表面積」（以  $\text{m}^2/\text{g}$  為單位表示）係使用熟練技術人員熟知之 BET 法（使用氮氣作為吸附氣體）（ISO 9277:1995）測定。礦物填料之比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）與質量（g）相乘可獲得礦物填料之總表面積（ $\text{m}^2$ ）。

【0034】 在參考單數名詞時使用不定冠詞或定冠詞（例如「一種（a/an）」或「該（the）」）的情況下，此包括彼名詞之複數形式，除非以任何其他方式特定地陳述。

【0035】 在術語「包含」在本說明書及申請專利範圍中使用時，不排除其他要素。出於本發明之目的，術語「由……組成（consisting of）」被視

為術語「包含 (comprising)」之較佳具體實例。若在下文中將群定義為包含至少一定數目之具體實例，則此亦理解為揭示較佳僅由此等具體實例組成之群。

【0036】 類似「可獲得 (obtainable)」或「可定義 (definable)」及「經獲得 (obtained)」或「經定義 (defined)」之術語可互換使用。此例如意謂除非上下文另外明確規定，否則術語「經獲得」不意謂指示例如必須藉由例如術語「經獲得」之後之步驟序列獲得一具體實例，儘管術語「經獲得」或「經定義」始終包括此有限理解作為一較佳具體實例。

【0037】 不論何時使用術語「包括 (including)」或「具有 (having)」，此等術語意謂等效於如上文所定義之「包含 (comprising)」。

【0038】 根據本發明之方法的有利具體實例及可利用根據本發明之方法獲得的沉澱碳酸鈣之具體實例定義於對應的申請專利範圍附屬項中。

【0039】 在根據本發明之方法之一個具體實例中，步驟 (a) 中所提供之石灰乳之固體含量為以該石灰乳之總重量計 1.0 至 40.0 重量%，較佳 5.0 至 35.0 重量%，且更佳 10.0 至 32.0 重量%。

【0040】 根據另一具體實例，步驟 (b) 包含篩選步驟，其藉由使用篩孔度為 400  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 400 至 150  $\mu\text{m}$ ，更佳 350 至 180  $\mu\text{m}$ ，且最佳 250 至 200  $\mu\text{m}$  之一或多個篩網。

【0041】 根據另一具體實例，步驟 (c) 之至少一個研磨部件包含碾砂機、輥磨機、球磨機或錘碎機，較佳步驟 (c) 之至少一個研磨部件包含碾砂機。

【0042】 根據另一具體實例，在研磨期間粗粒部分之固體含量為以該

等粗粒部分之總重量計在 20.0 至 80.0 重量%，較佳 25.0 至 50.0 重量%，且更佳 30.0 至 45.0 重量%範圍內。

【0043】 在另一具體實例中，步驟(c)進一步包含以下步驟：在研磨該等部分之後，藉由使用一或多個篩網來篩選粗粒部分中之一或多者且移除藉由該等一或多個篩網截留之一或多個尺寸過大部分。

【0044】 在另一具體實例中，該等一或多個篩網之篩孔度為 300  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 300 至 45  $\mu\text{m}$ ，更佳 250 至 50  $\mu\text{m}$ ，且最佳 200 至 80  $\mu\text{m}$ 。

【0045】 根據另一具體實例，步驟(c)之精細粗粒之  $d_{50}$  在 0.1 至 10.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 0.2 至 5.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 0.3 至 3.0  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0046】 根據另一具體實例，步驟(c)之精細粗粒之  $d_{80}$  在 2.0 至 20.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 5.0 至 15.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 6.0 至 12.0  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0047】 在根據本發明之方法之另一具體實例中，步驟(d)中的初始溫度在 5 至 80°C，且較佳 10 至 75°C 範圍內。

【0048】 根據另一具體實例，該方法進一步包含以下步驟，將選自單糖、雙糖、聚丙烯酸（以其經中和或經部分中和之形式）、檸檬酸或檸檬酸鈉之至少一種添加劑以按總乾燥重量計 0.005 至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之總量，添加至步驟(a)中所提供之石灰乳及/或步驟(b)之粗粒減少之石灰乳及/或步驟(b)之粗粒部分中之一或多者及/或步驟(c)之精細粗粒。

【0049】 在根據本發明之方法之一個具體實例中，步驟(d)由使步驟(c)之精細粗粒經受碳酸化步驟組成。

【0050】 在另一具體實例中，步驟(d)由使包含步驟(b)之粗粒減

少之石灰乳及步驟(c)之精細粗粒的混合物經受碳酸化步驟組成，其中將該精細粗粒以一或多份添加至該粗粒減少之石灰乳。

【0051】 根據一較佳具體實例，添加至粗粒減少之石灰乳的精細粗粒之總量為以總乾燥重量計在 0.1 至 15.0 重量%，較佳 0.2 至 10.0 重量%，且更佳 0.5 至 5.0 重量%範圍內。

【0052】 根據另一較佳具體實例，在對應於 0 至 100%，較佳 35 至 95%，更佳 50 至 90%，且最佳 60 至 80%氫氧化鈣轉化成沉澱碳酸鈣時，將精細粗粒添加至粗粒減少之石灰乳。

【0053】 在另一具體實例中，可藉由根據本發明之方法獲得之沉澱碳酸鈣之亮度(R457)為至少 80.0%，較佳至少 90.0%，更佳至少 92.0%，甚至更佳至少 93.0%，且最佳至少 93.5%。

【0054】 在此項技術中，非常常見為在碳酸化之前，移除(例如，利用篩選或其他分離方法)石灰乳中所含有之粗粒，以便改良沉澱碳酸鈣之粒徑分佈且改良光學性質，諸如亮度。

【0055】 一般而言，粗粒自身為粒狀物，且其可藉由相對較粗糙的粒徑分佈及可低至例如 90%或甚至 80%的較低亮度(R457)特性化。因此，粗粒代表具有較低價值之材料，然而其必須付氧化鈣或石灰乳的購買價格，且因此可導致顯著增加總製造成本。

【0056】 儘管仍必需在碳酸化之前自石灰乳分離粗粒，但本發明人出乎意料地發現，有可能在碳酸化方法中亦使用呈可在研磨經分離之粗粒之後獲得之精細粗粒形式的經分離之粗粒。另外發現，該精細粗粒可單獨或以包含精細粗粒及粗粒減少之石灰乳的混合物形式經碳酸化。

【0057】 出乎意料地發現相比於在碳酸化之前的精細粗粒(亦即經分離之研磨粗粒)，在純精細粗粒之碳酸化後，亮度(R457)顯著增加。在許多情況下，亮度(R457)可增加1至5%。典型地，純精細粗粒之亮度(R457)在碳酸化後可增加2至4%，例如增加3.3%。在不受任何理論束縛的情況下，咸信在碳酸化後的亮度增加可由在研磨分離之粗粒期間所釋放之未反應氫氧化鈣的碳酸化所造成。

【0058】 鑒於上述觀測，亦有可能以合併之碳酸化對包含精細粗粒及粗粒減少之石灰乳的混合物進行碳酸化。對於諸多應用，沉澱碳酸鈣之高亮度具有特定重要性，例如在紙張填充物或塗層領域中。出乎意料地觀測到，當在碳酸化步驟(d)中添加精細粗粒時，沉澱碳酸鈣之亮度僅稍微降低，且因此可在合併之碳酸化之後達成至少90.0%之高亮度值(R457)，同時有可能添加大量精細粗粒而非棄置該精細粗粒。

【0059】 同樣，發現在精細粗粒及粗粒減少之石灰乳的合併之碳酸化期間，添加精細粗粒可導致更精細粒徑分佈(觀測為 $d_{50}$ 及 $d_{98}$ )，其在將該沉澱碳酸鈣用於例如聚合物或紙張應用的情況下亦可具有若干優點。

【0060】 總而言之，根據本發明之方法代表一種允許在碳酸化步驟中再循環粗粒的可持續的且成本有效的用於製備沉澱碳酸鈣之方法。

【0061】 在下文中，將較詳細論述根據本發明之方法之較佳具體實例。應理解，此等細節及具體實例亦適用於可利用本發明方法獲得之沉澱碳酸鈣以及適用於將該產物用於指定應用中之任一者。

步驟(a)-提供石灰乳

【0062】 在根據本發明之方法之步驟(a)中，提供石灰乳。該石灰

乳可為市售的，或者藉由使氧化鈣來源（例如，燒石灰或生石灰）與水接觸獲得。

【0063】 氧化鈣與水之反應導致形成乳白色氫氧化鈣懸浮液，其更熟知為石灰乳。該反應為高度放熱的，且在此項技術中亦稱作「石灰消化」或簡言之「消化」。

【0064】 消化反應之進展可藉由量測反應混合物之傳導率觀測到，其最初迅速減少，且一旦反應完成就達到基本上恆定水準。同樣，可藉由溫度及渾濁度控制來監測消化反應之進展。

【0065】 典型地，氧化鈣與水之重量比小於 1:6，通常為 1:9 或 1:10。然而，若在製備具有相對較高固體含量之懸浮液期間使用黏度降低添加劑，則亦可能使用且處理以 1:2.5 至 1:6 之重量比之水與氧化鈣製備的石灰乳。

【0066】 用於根據本發明之方法之石灰乳可藉由其固體含量特性化。在一個具體實例中，步驟（a）中所提供之石灰乳之固體含量為以該石灰乳之總重量計 1.0 至 40.0 重量%，較佳 5.0 至 35.0 重量%，且更佳 10.0 至 32.0 重量%。

【0067】 如上文已所述，在許多情況下，且尤其在固體含量大於 15 重量%的情況下，藉由添加適合之添加物降低石灰乳之黏度可為有利的。

【0068】 在本發明之一個具體實例中，本方法進一步包含以下步驟，將選自單糖、雙糖、聚丙烯酸（以其經中和或經部分中和之形式）、檸檬酸或檸檬酸鈉之至少一種添加劑以按總乾燥重量計 0.005 至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之總量添加至步驟（a）中所提



供之石灰乳。

【0069】 因此，在根據本發明之方法之另一具體實例中，步驟（a）中所提供之石灰乳包含以按總乾燥重量計 0.005 至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之總量選自單糖、雙糖、聚丙烯酸（以其經中和或經部分中和之形式）、檸檬酸或檸檬酸鈉的至少一種添加劑。

【0070】 在本申請案之含義中，經中和或經部分中和之形式的聚丙烯酸理解為用鋰、鉀、鈉、鎂、鈣、鋁或其混合物中和或部分中和。

【0071】 在一較佳具體實例中，該至少一種添加劑選自蔗糖、檸檬酸或檸檬酸鈉，且更佳為蔗糖。

【0072】 根據本發明之另一具體實例，方法步驟（a）中所提供之石灰乳在 20°C 下具有 1 至 1000 mPa·s，較佳 5 至 800 mPa·s，且更佳 10 至 500 mPa·s 的特定布洛克菲爾德（Brookfield）黏度。

【0073】 出於本發明之目的，術語「黏度」或「布洛克菲爾德黏度」指藉由布洛克菲爾德（RVT 型）黏度計在 25°C±1°C 下在 100 rpm 下使用布洛克菲爾德 RV 軸組之適當軸量測的黏度，且以 mPa·s 為單位指定。基於其技術知識，技術人員將選擇適用於待量測之黏度範圍的來自布洛克菲爾德 RV 軸組之軸。舉例而言，對於 200 與 800 mPa·s 之間的黏度範圍，可使用軸編號 3，對於在 400 與 1600 mPa·s 之間的黏度範圍，可使用軸編號 4，且對於 800 與 3200 mPa·s 之間的黏度範圍，可使用軸編號 5。

#### 步驟（b）-粗粒之分離

【0074】 根據本發明之方法之步驟（b），在一或多個步驟中自步驟（a）中所提供之石灰乳分離粗粒，獲得粗粒減少之石灰乳及一或多個粗粒部分。

【0075】 如以上在本文中已定義，術語「粗粒」或「粗粒部分」可定義為藉由具有指定篩孔度例如 400  $\mu\text{m}$  之篩網截留的尺寸過大部分。

【0076】 為了改良光學性質且獲得更精細粒徑分佈，在碳酸化石灰乳之前分離一或多個粗粒部分已變成慣例。典型地，粗粒或粗粒部分可定義為藉由具有指定篩孔度例如 400  $\mu\text{m}$  之篩網截留的尺寸過大部分。視用於篩選之篩孔度而定，粗粒部分可表示存在於石灰乳中的全部固體之 3 至 8 重量%。在此方面，在本發明之含義中「粗粒減少之石灰乳」為已經受一或多個粗粒分離步驟的石灰乳。

【0077】 一般而言，一或多個粗粒部分可利用此項技術中已知之任何分離方法自石灰乳分離。出於此目的，可使用篩選裝置以及基於重力之裝置，諸如離心機、旋風器、沉降裝置及前述裝置及方法之任何組合（例如，串列或級聯）。

【0078】 在本發明之一些具體實例中，步驟（b）包含篩選步驟，其中該篩選步驟可藉由使用一或多個篩網進行。

【0079】 一般而言，粗粒可藉由其對二氧化碳的低反應性特性化，且主要由相對較大粒子組成。一或多個粗粒部分可因此藉由使用具有高達 400  $\mu\text{m}$  之篩孔度的一或多個篩網移除。

【0080】 在本發明方法之一個具體實例中，步驟（b）包含篩選步驟，其藉由使用具有 400  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 400 至 150  $\mu\text{m}$ ，更佳 350 至 180  $\mu\text{m}$ ，且最佳 250 至 200  $\mu\text{m}$  之篩孔度的一或多個篩網。

【0081】 根據另一具體實例，步驟（b）包含藉由使用第一篩網及第二篩網之篩選步驟，其中該第一篩網之篩孔度為 400 至 200  $\mu\text{m}$ ，且該第二

篩網之篩孔度為 150  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$ ，獲得：

(i) 粗粒減少之石灰乳，及

(ii) 第一及第二粗粒部分。

【0082】 分離步驟 (b) 中所獲得之一或多個粗粒部分由自為水性懸浮液的石灰乳分離粗粒所造成。技術人員應因此理解該一或多個粗粒部分可包含大量水，且亦可視為水性懸浮液。

【0083】 因此，在一些具體實例中，一或多個粗粒部分之固體含量可為以該等粗粒部分之總重量計在 20.0 至 80.0 重量%，較佳 25.0 至 50.0 重量%，且更佳 30.0 至 45.0 重量%範圍內。

【0084】 在另一具體實例中，根據本發明之方法可包含以下步驟，將選自單糖、雙糖、聚丙烯酸（以其經中和或經部分中和之形式）、檸檬酸或檸檬酸鈉之至少一種添加劑以按總乾燥重量計 0.005 至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之總量，添加至步驟 (b) 之粗粒減少之石灰乳及/或步驟 (b) 之粗粒部分中之一或多者。

【0085】 較佳，該至少一種添加劑選自蔗糖、檸檬酸或檸檬酸鈉，且更佳為蔗糖。

#### 步驟 (c) - 粗粒研磨

【0086】 根據本發明之方法之步驟 (c)，使步驟 (b) 中所獲得之粗粒部分中之一或多者經受研磨步驟，獲得所謂的精細粗粒。

【0087】 該研磨步驟用以減少粗粒部分之粒徑。出於此目的，可使用技術人員已知之任何適合之研磨機，例如碾砂機、輥磨機、球磨機或錘碎機。

【0088】 一般而言，可使一個粗粒部分，或者較多粗粒部分經受研磨步驟（c），其視是否一個或多個分離步驟用於方法步驟（b）而定。在步驟（b）中獲得一個以上（例如，兩個或三個）粗粒部分的情況下，通常可能僅使部分或所有該等部分經受研磨步驟（c）。舉例而言，步驟（b）可包含藉由使用第一篩網及第二篩網的篩選步驟，獲得（i）粗粒減少之石灰乳以及（ii）第一及第二粗粒部分。在後者情況下，有可能研磨第一粗粒部分、第二粗粒部分或兩種粗粒部分。

【0089】 在本發明之一較佳具體實例中，用於製備沉澱碳酸鈣之方法包含以下步驟：

（a）提供石灰乳；

（b）藉由使用具有 400 至 200  $\mu\text{m}$  之篩孔度的第一篩網及具有 150  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$  之篩孔度的第二篩網自步驟（a）中所提供之石灰乳分離粗粒，該粗粒對應於藉由具有 400  $\mu\text{m}$  或更精細之篩孔度之篩網截留的尺寸過大部分，獲得：

（i）粗粒減少之石灰乳，及

（ii）第一及第二粗粒部分；

（c）在至少一個研磨部件中研磨步驟（b）之第一粗粒部分，獲得精細粗粒；且

（d）使以下物經受碳酸化步驟：

（i）步驟（c）之精細粗粒，抑或

（ii）包含步驟（b）之粗粒減少之石灰乳及步驟（c）之精細粗粒的混合物；

其中該碳酸化步驟包含引入二氧化碳，獲得沉澱碳酸鈣。

【0090】 如上文所描述，分離步驟（b）中所獲得之一或多個粗粒部分可含有大量水，且因此研磨步驟（c）可視為濕式研磨或濕式碾磨步驟。在此方面且就一或多個粗粒部分之粒徑分佈而言，步驟（c）之至少一個研磨部件較佳包含碾砂機。

【0091】 視分離步驟（b）中所獲得之一或多個粗粒部分之固體含量而定，在研磨期間該等部分之固體含量可為以該等粗粒部分之總重量計在 20.0 至 80.0 重量%，較佳 25.0 至 50.0 重量%，且更佳 30.0 至 45.0 重量%範圍內。

【0092】 一般而言，亦有可能在研磨步驟（c）之前調整（例如藉由添加或部分移除水）一或多個粗粒部分之固體含量以適應方法之特定需要，例如調整至以上本文中所指定之值中之任一者或任何其他適合之值。

【0093】 為了改良方法步驟（c）中所獲得之精細粗粒之粒徑分佈，該步驟可進一步包含以下步驟：在研磨該等部分之後，藉由使用一或多個篩網篩選粗粒部分中之一或多者且移除藉由該等一或多個篩網截留之一或多個尺寸過大部分。

【0094】 在一個具體實例中，該等一或多個篩網之篩孔度為 300  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 300 至 45  $\mu\text{m}$ ，更佳 250 至 50  $\mu\text{m}$ ，且最佳 200 至 80  $\mu\text{m}$ 。

【0095】 上述篩選步驟可用於在研磨之後進一步減少粗粒部分之粒徑，例如用於減少  $d_{50}$  或  $d_{98}$ 。

【0096】 不管研磨步驟（c）是否包含另一篩選步驟，在步驟（c）之後獲得的精細粗粒可藉由特定粒徑分佈特性化。

【0097】 在一個具體實例中，步驟(c)之精細粗粒之  $d_{50}$  在 0.1 至 10.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 0.2 至 5.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 0.3 至 3.0  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0098】 除  $d_{50}$  之外或替代  $d_{50}$ ，步驟(c)之精細粗粒之  $d_{98}$  可在 2.0 至 20.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 5.0 至 15.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 6.0 至 12.0  $\mu\text{m}$  範圍內。

#### 步驟(d)-碳酸化

【0099】 在根據本發明之方法之步驟(d)中，使步驟(c)之精細粗粒或包含步驟(b)之粗粒減少之石灰乳及步驟(c)之精細粗粒的混合物經受碳酸化步驟。

【0100】 不管在步驟(d)中碳酸化僅精細粗粒還是包含精細粗粒及粗粒減少之石灰乳的混合物，在該步驟期間，固體含量可以該石灰乳之總重量計在 1.0 至 40.0 重量%，較佳 5.0 至 35.0 重量%，且更佳 10.0 至 32.0 重量%之範圍內。

【0101】 一般而言，有可能亦調整(例如藉由添加或部分移除水)步驟(c)之精細粗粒或包含步驟(b)之粗粒減少之石灰乳及步驟(c)之精細粗粒的混合物之固體含量以適應本方法之特定需要，例如調整至以上本文中所指定之值中之任一者或任何其他適合之值。

【0102】 在該碳酸化步驟中，使步驟(c)之精細粗粒抑或包含步驟(b)之粗粒減少之石灰乳及步驟(c)之精細粗粒的混合物與二氧化碳接觸，二氧化碳可例如藉由注射氣態二氧化碳(視其物理條件而定)引入至本方法中。如以上本文已所述，該碳酸化步驟中形成之沉澱碳酸鈣由可存在於步驟(c)之精細粗粒中，且尤其存在於步驟(b)之粗粒減少之石灰乳中的氫氧化鈣之轉化產生。

【0103】 一般而言，有可能使用呈任何物理條件的二氧化碳。然而，實際上較佳使用固體二氧化碳（所謂的乾冰）、氣態二氧化碳或其混合物。

【0104】 在根據本發明之方法之一較佳具體實例中，步驟（d）包含注射氣態二氧化碳。

【0105】 在注射氣態二氧化碳的情況下，有可能注射未經稀釋氣態二氧化碳（以注射氣體之總體積計 100 體積%二氧化碳）或經稀釋氣態二氧化碳（例如，以注射氣體之總體積計 1.0 至 99.0 體積%二氧化碳）。在後者情況下，氣態二氧化碳可用空氣或氮氣稀釋，其中空氣較佳。在一些具體實例中，煙道氣可作為經稀釋之氣態二氧化碳的來源進行注射。

【0106】 根據本發明之方法之一個具體實例，步驟（d）包含注射未經稀釋氣態二氧化碳。

【0107】 根據另一具體實例，步驟（d）包含注射經稀釋氣態二氧化碳，其濃度為以注射氣體之總體積計 2.0 至 75.0 體積%，較佳 5.0 至 50.0 體積%，且更佳 10.0 至 35.0 體積%，其中該氣態二氧化碳較佳用空氣稀釋。

【0108】 發現，關於亮度及粒徑分佈的最佳碳酸化結果可在以下情況下獲得，在引入二氧化碳之前，例如在注射氣態二氧化碳之前，調節經受碳酸化之材料的溫度。

【0109】 在本申請案之含義中，在碳酸化步驟（d）中在引入二氧化碳之前調節的溫度稱作「初始溫度」。

【0110】 在根據本發明方法之一些具體實例中，在步驟（d）中初始溫度在 5 至 80°C，且較佳 10 至 75°C 範圍內。

【0111】 在另一具體實例中，在步驟（d）中初始溫度在 20 至 80°C，

較佳 30 至 70°C，且更佳 40 至 60°C 範圍內。

【0112】 關於方法步驟 (d) 中所述之選項 (i) 及 (ii)，在一個具體實例中，方法步驟 (d) 可由僅使步驟 (c) 之精細粗粒 (選項 (i)) 經受碳酸化步驟組成。

【0113】 然而，亦有可能僅對包含步驟 (b) 之粗粒減少之石灰乳及步驟 (c) 之精細粗粒的混合物 (選項 (ii)) 進行碳酸化。

【0114】 因此，在另一具體實例中，步驟 (d) 由使包含步驟 (b) 之粗粒減少之石灰乳及步驟 (c) 之精細粗粒的混合物經受碳酸化步驟組成，其中該精細粗粒以一或多份添加至該粗粒減少之石灰乳。

【0115】 一般而言，有可能在碳酸化步驟 (d) 之任何時間添加精細粗粒。舉例而言，甚至可能在對應於 0 或 100% 氫氧化鈣轉化成沉澱碳酸鈣時，將精細粗粒添加至粗粒減少之石灰乳。若在對應於 0% 氫氧化鈣之轉化時添加精細粗粒，則此可視為在藉由引入二氧化碳開始碳酸化之前的添加。若在對應於 100% 氫氧化鈣之轉化時添加精細粗粒，則此可視為在粗粒減少之石灰乳之氫氧化鈣的完全轉化之後添加精細粗粒。

【0116】 在合併之碳酸化情況下，本發明人發現，為了達成關於亮度及粒徑分佈的最佳結果，在不存在精細粗粒之情況下藉由將二氧化碳引入 (例如，藉由注入氣態二氧化碳) 至粗粒減少之石灰乳中開始碳酸化步驟 (d)，接著以一或多份添加精細粗粒可為有益的。

【0117】 因此，根據另一具體實例，在對應於 35 至 95%，較佳 50 至 90%，且更佳 60 至 80% 氫氧化鈣轉化成沉澱碳酸鈣時，將精細粗粒添加至粗粒減少之石灰乳。



【0118】 在根據本發明之方法之一些具體實例中，在對應於 0 至 100%，較佳 35 至 95%，更佳 50 至 90%，且最佳 60 至 80% 氫氧化鈣轉化成沉澱碳酸鈣時，將精細粗粒添加至粗粒減少之石灰乳，其中步驟（d）包含注射經稀釋氣態二氧化碳，其濃度為以注射氣體之總體積計 2.0 至 75.0 體積%，較佳 5.0 至 50.0 體積%，且更佳 10.0 至 35.0 體積%，且其中該氣態二氧化碳較佳用空氣稀釋。

【0119】 另外或替代地，僅將一定量之精細粗粒添加至粗粒減少之石灰乳亦可為有利的，以便獲得具有所需光學性質（例如，高亮度（R457））之沉澱碳酸鈣。

【0120】 因此，根據一個具體實例，添加至粗粒減少之石灰乳的精細粗粒之總量以總乾燥重量計可在 0.1 至 15.0 重量%，較佳 0.2 至 10.0 重量%，且更佳 0.5 至 5.0 重量%之範圍內。

【0121】 根據本發明之方法可進一步包含以下步驟，將選自單糖、雙糖、聚丙烯酸（以其經中和或經部分中和之形式）、檸檬酸或檸檬酸鈉之至少一種添加劑以按總乾燥重量計 0.005 至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之總量，添加至步驟（a）中所提供之石灰乳及/或步驟（b）之粗粒減少之石灰乳及/或步驟（b）之粗粒部分中之一或多者及/或步驟（c）之精細粗粒。

【0122】 因此，在根據本發明之方法之另一具體實例中，經受碳酸化步驟（d）的步驟（c）之精細粗粒以及包含步驟（b）之粗粒減少之石灰乳及步驟（c）之精細粗粒的混合物可包含選自單糖、雙糖、聚丙烯酸（以其經中和或經部分中和之形式）、檸檬酸或檸檬酸鈉的總量為按總乾燥重量計

0.005 至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之至少一種添加劑。

【0123】 較佳，該至少一種添加劑選自蔗糖、檸檬酸或檸檬酸鈉，且更佳為蔗糖。

#### 沉澱碳酸鈣

【0124】 可藉由根據本發明之方法獲得之產物為沉澱碳酸鈣。

【0125】 為了進一步改良沉澱碳酸鈣之粒徑分佈或其他參數，諸如亮度（R457）或比表面積，可在碳酸化步驟（d）之後進行視情況選用之分選步驟（例如，篩選步驟）。

【0126】 在根據本發明之方法之一個具體實例中，本方法因此包含以下另一步驟：藉由使用一或多個篩網，較佳該等一或多個篩網之篩孔度為 300  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 300 至 45  $\mu\text{m}$ ，更佳 250 至 50  $\mu\text{m}$ ，且最佳 200 至 80  $\mu\text{m}$ ，篩選碳酸化步驟（d）中所獲得之沉澱碳酸鈣。

【0127】 較佳，根據本發明之方法包含藉由使用旋風器或空氣分選機對碳酸化步驟（d）中所獲得之沉澱碳酸鈣進行分選的另一步驟。

【0128】 可藉由根據本發明之方法獲得之沉澱碳酸鈣可藉由特定粒徑分佈特性化。

【0129】 在一個具體實例中，沉澱碳酸鈣之  $d_{50}$  在 0.1 至 10.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 0.2 至 5.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 0.3 至 3.0  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0130】 除  $d_{50}$  之外或替代  $d_{50}$ ，沉澱碳酸鈣之  $d_{98}$  可在 2.0 至 20.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 5.0 至 15.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 6.0 至 12.0  $\mu\text{m}$  範圍內。

【0131】 本發明人發現，儘管大量粗粒用於碳酸化步驟（d），但根據

本發明之方法製備之沉澱碳酸鈣展現良好至極佳光學性質(例如,高亮度)。

【0132】 根據一個具體實例,可根據本發明獲得之產物之亮度(R457)為至少 80.0%,較佳至少 90.0%,更佳至少 92.0%,甚至更佳至少 93.0%,且最佳至少 93.5%。

【0133】 在一些情況下,例如在對包含精細粗粒及粗粒減少之石灰乳的混合物(步驟(d)之選項(ii))進行碳酸化之情況下,可根據本發明獲得之產物之亮度(R457)可為至少 90.0%,較佳至少 92.0%,更佳至少 93.0%,且最佳至少 93.5%。

【0134】 由於根據本發明之方法可包含將至少一種添加劑添加至步驟(a)中所提供之石灰乳及/或步驟(b)之粗粒減少之石灰乳及/或步驟(b)之粗粒部分中之一或多者及/或步驟(c)之精細粗粒的步驟,可根據本發明之方法獲得之沉澱碳酸鈣可包含選自單糖、雙糖、聚丙烯酸(以其經中和或經部分中和之形式)、檸檬酸或檸檬酸鈉的總量為以總乾燥重量計 0.005 至 1.0 重量%,較佳 0.01 至 0.5 重量%,且更佳 0.02 至 0.2 重量%的至少一種添加劑。

【0135】 較佳,該至少一種添加劑選自蔗糖、檸檬酸或檸檬酸鈉,且更佳為蔗糖。

【0136】 技術人員應瞭解,有可能在本發明方法之任何階段使用額外添加劑。在此方面,有可能在研磨步驟(c)期間使用增白劑,諸如連二亞硫酸鈉,以便進一步增加最終產物之亮度(R457)。

【0137】 另外或替代地,亦有可能使本發明方法之沉澱碳酸鈣經受另外步驟,例如表面處理或表面改質步驟。甚至可能將本發明方法之沉澱碳

酸鈣在另外碳酸化反應中用作種子材料。

【0138】 視沉澱碳酸鈣之用途而定，可根據本發明獲得之產物可進一步利用任何已知方法乾燥。

【0139】 亦有可能使本發明之沉澱碳酸鈣以濕潤或乾燥狀態與另外填料材料（例如，礦物填料材料）混合。

【0140】 根據另一態樣，本發明沉澱碳酸鈣可用於聚合物組成物、造紙、紙製品、紙張塗層、農業應用、塗料、黏著劑、密封劑、建築應用、食品應用、醫藥應用或化妝品應用。出於此目的，本發明沉澱碳酸鈣可被直接使用或在使其經受前述步驟中之一或多者或任何其他已知額外步驟之後使用。

【0141】 由於其良好光學性質及精細粒徑分佈，本發明沉澱碳酸鈣可有利地用作紙張或紙張塗層中的填充物材料。

### 實施例

【0142】 可根據意欲說明本發明之具體實例的以下實施例來更好地理解本發明之範圍及關注點。然而，其不應理解為以任何方式限制申請專利範圍之範圍。

#### 實施例 1-粗粒分離

【0143】 在第一試驗中，氧化鈣用 5 部分/重量之水在 230 rpm 下消化 25 min，期間溫度保持在 40°C。將所獲得之石灰乳經由 200  $\mu$ m 篩孔度之篩網篩選，獲得粗粒減少之石灰乳及粗粒部分。

【0144】 在第二試驗中，將 200 kg 之氧化鈣用 1700 kg 之水在 40°C 下消化。將所獲得之石灰乳經由 200  $\mu$ m 篩孔度之篩網篩選，獲得粗粒減少之

石灰乳及粗粒部分。

實施例 2-研磨試驗，精細粗粒之製造

【0145】 將自經由 200  $\mu\text{m}$  篩孔度之篩網篩選石灰乳獲得的粗粒部分（ $d_{50}=1.1\text{ mm}$ ）用於以下研磨試驗以製造精細粗粒。出於此目的，將粗粒部分裝入至八角形碾砂機（體積：1.8  $\text{m}^3$ ；檔板之數目：4；珠粒：1200 kg 之 Bitossi Microbits 1.5 至 2.5 mm）中。研磨接著以連續方法進行以製造精細粗粒，使用 0.4 mm 網格作為研磨機之出口，該研磨機安裝在 1400 mm 之總垂直高度之 34%處且裝備有泵。篩孔度分別為 100 及 45  $\mu\text{m}$  的雙重網篩安裝在該泵之下游。將以石灰乳之乾燥重量計的變化量之蔗糖添加於試驗 2 至試驗 5 及試驗 7 中，以便降低碾磨原料之黏度。研磨試驗列舉於以下表 1 中。

|             |                       | 試驗   |      |      |      |            |      |
|-------------|-----------------------|------|------|------|------|------------|------|
|             |                       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5          | 7    |
| 研磨機入口       | 流速[dt/h]              | 0.50 | 0.53 | 0.66 | 0.79 | 0.79       | 1.35 |
|             | 蔗糖[kg/h]              | 0.00 | 3.00 | 3.30 | 4.00 | 11.9       | 3.8  |
|             | 固體含量[重量%]             | 25.3 | 39.4 | 42.6 | 46.8 | 53.8       | 45.3 |
| 研磨機出口       | $d_{50}[\mu\text{m}]$ | 2.1  | 1.5  | 1.7  | 1.9  | <i>n/d</i> | 1.46 |
|             | $d_{90}[\mu\text{m}]$ | 20   | 17   | 16   | 19   | <i>n/d</i> | 11.5 |
|             | pH                    | 12.7 | 12.7 | 12.7 | 12.6 | <i>n/d</i> | 12.6 |
|             | 黏度[mPa·s]             | 85   | 600  | 639  | 875  | 2388       | 448  |
|             | 亮度（R457）[%]           | 79.3 | 80.1 | 79.7 | 79.5 | <i>n/d</i> | 82.9 |
| 碾磨能量[kWh/t] |                       | 241  | 205  | 160  | 133  | <i>n/d</i> | 122  |

表 1：粗粒研磨之結果（*n/d*=未測定），dt 指乾燥公噸。

【0146】 在試驗 5 中，在垂直出口處之泵由於高黏度不能抽汲漿料。然而，碾砂機在此高固體含量下仍能夠適當地運行，且未觀測到 0.4 mm 網格之阻塞。

實施例 3-精細粗粒之碳酸化

【0147】 將獲自粗粒研磨（實施例 2，試驗 4）具有 1.9  $\mu\text{m}$  之  $d_{50}$ 、19

$\mu\text{m}$  之  $d_{88}$  及 79.5% 之亮度 (R457) 的精細粗粒裝入至玻璃燒杯中，且調節至約 15 重量% 固體含量，且引入 100% 二氧化碳直至達到低於 7 之 pH 為止。所得產物展示 10  $\mu\text{m}$  之  $d_{88}$ ，且相比於起始材料之 79.5%，亮度 (R457) 為 82.8%。

實施例 4-使用不同量之精細粗粒的精細粗粒及粗粒減少之石灰乳之合併碳酸化

【0148】 作為參考樣品 (試驗 1)，將 200 kg 之氧化鈣用 1700 kg 之水在 40°C 下消化。經由 200  $\mu\text{m}$  篩孔度之篩網篩選所獲得之石灰乳。所獲得之粗粒減少之石灰乳加熱至 50°C，且添加以該石灰乳之乾燥重量計 0.04 重量% 之蔗糖。接著藉由以 200  $\text{Nm}^3/\text{h}$  及在 240 rpm 下注射 20% 二氧化碳直至傳導率最小值之後 5 min 為止進行碳酸化。

【0149】 另外碳酸化試驗在相同條件下進行，其中在碳酸化之前，添加獲自粗粒研磨 (實施例 2，試驗 4) 的具有 1.9  $\mu\text{m}$  之  $d_{50}$ 、19  $\mu\text{m}$  之  $d_{88}$  及 79.5% 之亮度 (R457) 的不同量之精細粗粒以及不同量之蔗糖 (均以石灰乳之乾燥重量計) (試驗 2 至 5)。在測定篩選產物之亮度 (R457) 及粒徑分佈以及截留材料之百分比 (參看表 2) 之前，在 45  $\mu\text{m}$  篩孔度下篩選碳酸化產物。使所截留之尺寸過大材料經受 XRD 分析，其使用 Bruker AXS D8 高級 XRD 系統 (5 至 100°  $2\theta$  布拉格 (Bragg) 繞射；Cu K- $\alpha$  輻射；自動發散狹縫；線性位置敏感偵測器；管電流及電壓：50 mA，35 kV；步長：0.02°  $2\theta$ ；計數時間：0.5 s/步驟；結果參看表 3)。

|                 | 試驗   |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|
|                 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 蔗糖[重量%]         | 0.04 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.00 |
| 精細粗粒[重量%]       | 0.00 | 1.35 | 4.05 | 8.10 | 8.10 |
| 亮度 (R457) [%]   | 94.7 | 94.4 | 94.2 | 93.6 | 93.4 |
| 殘留物>45 μm [重量%] | 0.38 | 0.30 | 0.30 | 0.28 | 0.26 |
| $d_{50}$ [μm]   | 2.8  | 2.2  | 2.0  | 1.6  | 1.7  |
| $d_{98}$ [μm]   | 5.3  | 4.5  | 4.0  | 4.0  | 4.1  |

表 2：合併之碳酸化之結果。

| [重量%] | 試驗    |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 文石    | 1.83  | 1.95  | 0.00  | 0.00  | 0.88  |
| 方解石   | 93.00 | 92.44 | 94.19 | 93.25 | 90.97 |
| 方石英   | 0.21  | 0.23  | 0.26  | 0.41  | 0.39  |
| 白雲石   | 0.00  | 0.50  | 0.07  | 0.32  | 0.07  |
| 鈣黃長石  | 0.88  | 1.53  | 2.27  | 1.80  | 2.55  |
| 斜矽鈣石  | 1.68  | 1.54  | 1.10  | 1.62  | 1.40  |
| 斜長石   | 0.12  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 石英    | 2.28  | 0.00  | 2.19  | 2.60  | 3.74  |
| 白色雲母  | 0.00  | 0.18  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |

表 3：45 μm 篩網殘餘物之 XRD 分析。

實施例 5-隨時間變化添加精細粗粒時精細粗粒及粗粒減少之石灰乳之合併碳酸化

【0150】 作為參考樣品(試驗 1)，將氧化鈣用 5 部分/重量之水在 230 rpm 下消化 25 min，期間溫度保持在 40℃。經由 200 μm 篩孔度之篩網篩選所獲得之石灰乳。所獲得之粗粒減少之石灰乳加熱至 50℃，且添加以該石灰乳之乾燥重量計 0.08 重量%之蔗糖。接著藉由以 15 l/min 及在 750 rpm 下注射 20%二氧化碳直至傳導率最小值之後 5 min 為止進行碳酸化。

【0151】 另外碳酸化試驗在相同條件下進行，其中在對應於如以下表 4 中所陳述之氫氧化鈣之轉化的不同時間，添加具有 1.9 μm 之  $d_{50}$  及 81.0%

之亮度（R457）的精細粗粒（試驗 2 至 6）。

【0152】 所有碳酸化產物在其特性化之前以 45  $\mu\text{m}$  篩孔度篩選。

|                            | 試驗         |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------------|------|------|------|------|------|
|                            | 1          | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 蔗糖[wt.-%]                  | 0.08       | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.04 |
| 精細粗粒[重量%]                  | 0.00       | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 8.00 |
| 在粗粒添加下之轉化[%]               | <i>n/a</i> | 27   | 41   | 66   | 95   | 68   |
| 亮度（R457）[%]                | 94.7       | 93.7 | 94.3 | 95.1 | 93.0 | 94.2 |
| $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 2.2        | 2.2  | 2.5  | 2.3  | 2.4  | 2.3  |
| 比表面積[m <sup>2</sup> /g]    | 7.8        | 6.6  | 6.9  | 6.8  | 6.1  | 6.7  |

表 4：隨時間變化粗粒添加之結果（*n/a*=不適用）。

【0153】 所有粗粒添加試驗 2 至 6 得到 93.0%或更高之良好亮度值（R457）。在試驗 4 中，亮度甚至大於比較試驗 1。

實施例 6-工業規模的合併之碳酸化及粗粒添加

【0154】 在水存在下在 40°C 下及伴隨以該 CaO 計 0.107 重量%之總檸檬酸配料比率消化氧化鈣（CaO），獲得具有 1086 kg/m<sup>3</sup>之密度及 16.5 重量%之固體含量的 30 m<sup>3</sup>石灰乳。經由 200  $\mu\text{m}$  篩孔度之篩網篩選所獲得之石灰乳。

【0155】 將 27 m<sup>3</sup>所獲得之粗粒減少之石灰乳引入 45 m<sup>3</sup>不鏽鋼 PCC 反應器。石灰乳之起始溫度為 44°C。此石灰乳用於參考樣品（試驗 8）以及本發明樣品（試驗 9）。

參考樣品（試驗 8）

【0156】 接著藉由以 4770 Nm<sup>3</sup>/h 注射 20 體積%二氧化碳且攪拌直至傳導率最小值之後 5 min 為止進行碳酸化。

本發明樣品（試驗 9）

【0157】 此碳酸化試驗在相同條件下進行，除以下例外：



【0158】 碳酸化進行第一 100 分鐘。接著，將具有以下性質之精細粗粒之漿料：1.46  $\mu\text{m}$  之  $d_{50}$ 、11.5  $\mu\text{m}$  之  $d_{98}$ 、82.9%之亮度（R457）（實施例 2，試驗 7）、以粗粒之乾燥重量計 44 重量%之粗粒固體含量、以石灰乳之乾燥重量計 0.14 重量%之粗粒漿料蔗糖含量、以粗粒之乾燥重量計 0.31 重量%之粗粒漿料蔗糖含量及 1378  $\text{kg/m}^3$ 之粗粒漿料密度，添加至 PCC 反應器中的反應混合物中。此對應於約 60%之碳酸化時間。

【0159】 持續碳酸化直至傳導率最小值之後 5 min 為止。

【0160】 獲自試驗 8 及 9 之產物的性質可衍生自下表 5。

|                       | 試驗   |      |
|-----------------------|------|------|
|                       | 8    | 9    |
| 固體含量[重量%]             | 21.3 | 21.1 |
| $d_{50}[\mu\text{m}]$ | 2.36 | 2.47 |
| pH                    | 7.8  | 7.7  |
| 亮度（R457）[%]           | 94.9 | 93.8 |

表 5：獲自工業規模試驗之產物的性質。

實施例 7-沉澱碳酸鈣用於手抄紙

【0161】 將氧化鈣用 5 部分/重量之水在 230 rpm 下消化 25 min，期間溫度保持在 40°C。在碳酸化之前，將一部分/重量所獲得之石灰乳與根據實施例 5 之試驗 6 所獲得之一部分/重量 PCC 混合（在 68%轉化時添加 8.00 重量%粗粒），隨後藉由以 15 l/min 及在 750 rpm 下注射 20%二氧化碳直至傳導率最小值之後 5 min 為止進行碳酸化。

【0162】 對於手抄紙研究，使用精煉至 30°SR 的桉漿（FPI TSI-實驗室 FP 標準纖維）。在本研究之試驗 1 中，藉由將如上所述 80 g（乾燥）漿及 17 g PCC 稀釋至 10  $\text{dm}^3$ 之總體積製備水性懸浮液。攪拌所獲得之懸浮液 30 min。隨後，將 450 ml 所獲得之懸浮液與作為阻留助劑之 0.06 重量%（以

乾燥重量計) 聚丙烯醯胺 (Polymine 1530, 可購自 BASF, Ludwigshafen, 德國) 混合。接著, 使用 Rapid-Köthen 手抄紙成形機形成 75 g/m<sup>2</sup>之手抄紙。各手抄紙在濕壓機中使用銅版卡及兩個經調節氈 (用自來水預處理 2 至 3 min) 在 0.42 MPa 下按壓 1 min。紙片在 105°C 下乾燥 6 min。必要時控制且調節手抄紙之填料含量。

【0163】 在相同條件下藉由使用實施例 5 之試驗 2 及 4 之 PCC 以及市售 PCC (Omya Syncarb® 270) 製備另外手抄紙, 參看以下表 6 中試驗 B-D。

|           | 試驗                                 |                      |                      |                         |
|-----------|------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
|           | A                                  | B                    | C                    | D                       |
| 填料類型      | 實施例 5<br>試驗 6<br>+<br>石灰乳<br>(1:1) | 實施<br>例 5<br>試驗<br>2 | 實施<br>例 5<br>試驗<br>4 | Omya<br>Syncarb®<br>270 |
| 填料含量[重量%] | 19.4                               | 19.4                 | 19.5                 | 19.3                    |
| 體積[cm³/g] | 1.75                               | 1.73                 | 1.74                 | 1.69                    |
| 不透明度[%]   | 90.4                               | 90.8                 | 90.7                 | 90.1                    |

表 6：手抄紙研究。

【0164】 所獲得之手抄紙在相等填料含量下展示增加之體積密度以及增加之不透明度。

【0165】 在馬弗爐 (muffle furnace) 中在 570°C 下快速焚化四分之一手抄紙樣品後達到恆重之後測定手抄紙之填料含量。在燃燒完成之後, 將殘餘物轉移至乾燥器中且使其冷卻下來。在達到室溫之後, 量測殘餘物之重量, 且使質量與四分之一手抄紙之初始重量相關。為了測定克重, 使手抄紙保持在 23°C 及 50%相對濕度下 24 小時。根據 DIN 53146 測定不透明度。

【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種用於製備沉澱碳酸鈣之方法，該方法包含以下步驟：
  - (a) 提供石灰乳；
  - (b) 在一或多個步驟中，自步驟 (a) 中所提供之該石灰乳分離粗粒，該粗粒對應於藉由具有 400  $\mu\text{m}$  或更精細篩孔度之篩網截留的尺寸過大部分，獲得：
    - (i) 粗粒減少之石灰乳，及
    - (ii) 一或多個粗粒部分；
  - (c) 在至少一個研磨部件中研磨步驟 (b) 之該等粗粒部分中之一或多者，獲得精細粗粒；且
  - (d) 使以下物經受碳酸化步驟：
    - (i) 步驟 (c) 之該精細粗粒，或
    - (ii) 包含步驟 (b) 之該粗粒減少之石灰乳及步驟 (c) 之該精細粗粒的混合物；

其中該碳酸化步驟包含引入二氧化碳，獲得沉澱碳酸鈣。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 中所提供之該石灰乳之固體含量為以該石灰乳之總重量計 1.0 至 40.0 重量%，較佳 5.0 至 35.0 重量%，且更佳 10.0 至 32.0 重量%。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項之方法，其中步驟 (b) 包含篩選步驟，其藉由使用具有 400  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 400 至 150  $\mu\text{m}$ ，更佳 350 至 180  $\mu\text{m}$ ，且最佳 250 至 200  $\mu\text{m}$  之篩孔度之一或多個篩網。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中步驟 (c) 之該

至少一個研磨部件包含碾砂機、輥磨機、球磨機或錘碎機，較佳步驟 (c) 之該至少一個研磨部件包含碾砂機。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該等粗粒部分之固體含量在研磨期間為以該等粗粒部分之總重量計在 20.0 至 80.0 重量%，較佳 25.0 至 50.0 重量%，且更佳 30.0 至 45.0 重量%範圍內。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其中步驟 (c) 進一步包含以下步驟：在研磨該等部分之後藉由使用一或多個篩網來篩選該等粗粒部分中之一或多者且移除藉由該一或多個篩網截留之一或多個尺寸過大部分。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該一或多個篩網之篩孔度為 300  $\mu\text{m}$  或更精細，較佳 300 至 45  $\mu\text{m}$ ，更佳 250 至 50  $\mu\text{m}$ ，且最佳 200 至 80  $\mu\text{m}$ 。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之方法，其中步驟 (c) 之該精細粗粒之  $d_{50}$  在 0.1 至 10.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 0.2 至 5.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 0.3 至 3.0  $\mu\text{m}$  範圍內。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之方法，其中步驟 (c) 之該精細粗粒之  $d_{98}$  在 2.0 至 20.0  $\mu\text{m}$ ，較佳 5.0 至 15.0  $\mu\text{m}$ ，且更佳 6.0 至 12.0  $\mu\text{m}$  範圍內。
10. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之方法，其中步驟 (d) 中的起始溫度在 5 至 80°C，且較佳 10 至 75°C 範圍內。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之方法，其中該方法進一步包含以下步驟：將選自單糖、雙糖、經中和或經部分中和之形式的聚丙烯酸、檸檬酸或檸檬酸鈉之至少一種添加劑以按總乾燥重量計 0.005

至 1.0 重量%，較佳 0.01 至 0.5 重量%，且更佳 0.02 至 0.2 重量%之總量，添加至步驟（a）中所提供之該石灰乳及/或步驟（b）之該粗粒減少之石灰乳及/或步驟（b）之該等粗粒部分中之一或多者及/或步驟（c）之該精細粗粒。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之方法，其中步驟（d）由使步驟（c）之該精細粗粒經受碳酸化步驟組成。
13. 如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之方法，其中步驟（d）由使包含步驟（b）之該粗粒減少之石灰乳及步驟（c）之該精細粗粒的該混合物經受碳酸化步驟組成，且其中該精細粗粒以一或多份添加至該粗粒減少之石灰乳。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中添加至該粗粒減少之石灰乳的精細粗粒之總量以總乾燥重量計在 0.1 至 15.0 重量%，較佳 0.2 至 10.0 重量%，且更佳 0.5 至 5.0 重量%範圍內。
15. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項中任一項之方法，其中該精細粗粒在對應於 0 至 100%，較佳 35 至 95%，更佳 50 至 90%，且最佳 60 至 80% 氫氧化鈣轉化成沉澱碳酸鈣時添加至該粗粒減少之石灰乳。
16. 一種沉澱碳酸鈣，其可藉由如申請專利範圍第 1 項至第 15 項中任一項之方法獲得。
17. 如申請專利範圍第 16 項之沉澱碳酸鈣，其中該碳酸鹽之亮度（R457）為至少 80.0%，較佳至少 90.0%，更佳至少 92.0%，甚至更佳至少 93.0%，且最佳至少 93.5%。
18. 一種如申請專利範圍第 16 項或第 17 項中任一項之沉澱碳酸鈣之用途，

其用於聚合物組成物、造紙、紙製品、紙張塗層、農業應用、塗料、黏著劑、密封劑、建築應用、食品應用、醫藥應用或化妝品應用，較佳用於造紙、紙製品或紙張塗層。