

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5878389号  
(P5878389)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1F 7/00 (2006.01)** CO1F 7/00 Z  
**D21H 17/67 (2006.01)** D21H 17/67

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-26037 (P2012-26037)	(73) 特許権者	390029148
(22) 出願日	平成24年2月9日 (2012.2.9)		大王製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2013-163603 (P2013-163603A)		愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号
(43) 公開日	平成25年8月22日 (2013.8.22)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成27年2月2日 (2015.2.2)		弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100159581
			弁理士 藤本 勝誠
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100150027
			弁理士 加藤 早苗
		(74) 代理人	100106264
			弁理士 石田 耕治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム複合粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭酸カルシウム粒子に酸化アルミニウムを複合する複合工程と、  
上記複合工程前に、凝結剤により炭酸カルシウム粒子を凝結する粒子凝結工程と  
 を有し、  
上記凝結前の炭酸カルシウム粒子の体積平均粒子径が0.2 μm以上10.0 μm以下  
であり、  
上記粒子凝結工程で炭酸カルシウム粒子の体積平均粒子径を0.45 μm以上10.5  
μm以下とし、  
上記複合工程でアルミニウム複合粒子の体積平均粒子径を2 μm以上12 μm以下とす  
るアルミニウム複合粒子の製造方法。

10

【請求項2】

上記複合工程で、アルミニウム塩を炭酸カルシウム粒子のスラリーに添加する請求項1  
 に記載のアルミニウム複合粒子の製造方法。

【請求項3】

上記アルミニウム塩がアルミン酸ソーダである請求項2に記載のアルミニウム複合粒子  
 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、アルミニウム複合粒子の製造方法及びアルミニウム複合粒子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

紙の白色度、不透明度、印刷適性などを改善するために、紙には様々な填料が内添される。このような填料の紙への内添は、パルプスラリーに填料スラリーを添加することによって行うのが一般的である。この際、不透明度等の紙の品質向上のために填料添加量を増加させても、填料添加における機能向上効果が頭打ちになり、更に引っ張り強度や引裂き強度等の紙力低下問題を引き起こすと共に、過剰な填料は紙中に残留しにくくなり、填料の歩留まりが低下する。

10

## 【0003】

そこで、抄紙の際に填料を紙中に留まらせる各種方法が提案されている。例えば、歩留向上剤として、パルプスラリーに高分子物質を添加する方法がある。この高分子物質としては、カチオン化澱粉等の天然高分子誘導体や、ポリエチレンイミン等の合成高分子物質が挙げられる。また、填料の水分散液（スラリー）中において、填料を凝集剤で予め凝集させ、この水分散液をパルプスラリーに添加し、抄紙する方法が提案されている。この填料の予備凝集の具体的方法としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドをモノマーとするカチオン性高分子化合物を用い、混合後の抄紙用填料の平均粒子径を混合前の1.0～2.0倍とする方法が提案されている（特許第4324073号公報参照）。

20

## 【0004】

しかしながら、上述のように填料の平均粒子径を大きくする方法のみでは、填料の歩留りの向上に限界があり、歩留りの向上には更なる改善の余地がある。また、凝集により単純に填料の粒子径を大きくしただけでは、填料自身が有する不透明性向上効果が阻害されてしまう。さらに、上述のように填料を凝集剤で予め凝集する際、填料の凝集と相まって、水分散液（スラリー）の粘度が上昇するため、作業性が低下したり、所望以上の填料の凝集が生じたりする等の不都合が生じる。逆に、増粘を抑えるために添加する凝集剤の量を低下させると適度に凝集された填料を得ることができず、結果として填料の歩留りが低下するという不都合がある。

## 【先行技術文献】

30

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特許第4324073号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上述した実情に鑑みてなされたもので、スラリーの増粘を抑えつつ、填料として紙へ添加した際の歩留りが高く、かつ紙の白色度等を向上させることができる炭酸カルシウム粒子を用いたアルミニウム複合粒子の製造方法の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

40

## 【0007】

上記課題を解決するためになされた発明は、

炭酸カルシウム粒子に酸化アルミニウムを複合する複合工程を有するアルミニウム複合粒子の製造方法である。

## 【0008】

当該製造方法によれば、炭酸カルシウム粒子に酸化アルミニウムを複合することによって、高い白色度、不透明度及び吸油量を有するアルミニウム複合粒子を得ることができる。また、当該アルミニウム複合粒子は、炭酸カルシウム粒子の表面がカチオン性の酸化アルミニウムで覆われ、アニオン性のパルプ原料に対し自己定着性を有するため、パルプ原料に添加した際に均一に分散しやすい。また、炭酸カルシウム粒子の表面に酸化アルミニ

50

ウムを複合させることで、スラリーを増粘させることなく、粒径が十分大きく、かつシャープな粒度分布を有する粒子を得ることができる。従って、当該製造方法によれば、スラリーの増粘を抑えつつ、填料として紙へ添加した際の歩留りが高く、かつ紙の白色度、不透明度、吸油量等を向上させることができるアルミニウム複合粒子を得ることができる。

【0009】

上記複合工程で、アルミニウム塩を炭酸カルシウム粒子のスラリーに添加するとよい。このようにアルミニウム塩を炭酸カルシウム粒子スラリーに添加することによって、より均一に酸化アルミニウムを炭酸カルシウム粒子の表面に付着させることができ、当該アルミニウム複合粒子の歩留り、白色度等をさらに向上させることができる。

【0010】

当該製造方法においては、上記アルミニウム塩がアルミン酸ソーダであるとよい。このようにアルミニウム塩としてアルミン酸ソーダを用いることによって、このアルミン酸ソーダを鉱酸で中和することにより効率よく炭酸カルシウム粒子の表面に酸化アルミニウムを付着させることができる。

【0011】

上記複合工程前に、凝結剤により炭酸カルシウム粒子を凝結する粒子凝結工程をさらに備えるとよい。このように酸化アルミニウムを複合する前に予め炭酸カルシウム粒子を凝結剤により凝結させることによって、当該製造方法によって得られるアルミニウム複合粒子の粒径を大きくし、かつ粒度分布をシャープにすることができる。そのため、アルミニウム複合粒子の歩留り、白色度等をさらに向上させることができる。また、市販の炭酸カルシウムスラリーには沈降防止を目的に分散剤が添加されていることが多く、この分散剤は炭酸カルシウム表面への酸化アルミニウムの付着及び凝集を阻害する。しかし、上記凝結剤を添加することによって分散剤の阻害効果を打ち消すことができ、結果として所望の粒子径及び粒度分布を得やすくすることができる。

【0012】

上記製造方法により得られるアルミニウム複合粒子は、パルプ原料に添加した際の歩留りが高く、かつ高い白色度、不透明度及び吸油量を有する。

【0013】

また、上記課題を解決するためになされた発明は、  
炭酸カルシウム粒子とこれに複合される酸化アルミニウムとを有し、  
アルミニウム含有率が5質量%以上40質量%以下であるアルミニウム複合粒子である。

【0014】

当該アルミニウム複合粒子は、炭酸カルシウム粒子に酸化アルミニウムが複合されており、アルミニウム含有率が上記範囲であることによって、高い白色度、不透明度及び吸油量を有し、さらに、炭酸カルシウム粒子の表面がカチオン性の酸化アルミニウムで覆われ、アニオン性のパルプ原料に対し自己定着性を有するため、パルプ原料に添加した際に均一に分散しやすい。従って、当該アルミニウム複合粒子は、スラリーの増粘を抑えつつ、紙へ添加した際の歩留りが高く、かつ紙の白色度、不透明度、吸油量等を向上させることができる。

【発明の効果】

【0015】

以上説明したとおり、本発明のアルミニウム複合粒子の製造方法によれば、スラリーの増粘を抑えつつ、填料として紙へ添加した際の歩留りが高く、かつ紙の白色度等を向上させることができるアルミニウム複合粒子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明のアルミニウム複合粒子の製造方法の一実施形態に用いられる装置を示す模式的概要図である。

【発明を実施するための形態】

## 【0017】

以下、本発明のアルミニウム複合粒子の製造方法及びこの製造方法によって得られるアルミニウム複合粒子について詳説する。

## 【0018】

<アルミニウム複合粒子の製造方法>

以下、当該アルミニウム複合粒子の製造方法の一実施形態を説明する。

## 【0019】

当該アルミニウム複合粒子の製造方法は、

(1)凝結剤により炭酸カルシウム粒子を凝結する粒子凝結工程、及び

(2)炭酸カルシウム粒子を含有するスラリーにアルミニウム塩及び鉍酸を添加する複  
合工程

を有する。

## 【0020】

当該アルミニウム複合粒子の製造に用いられる図1の装置は、凝結反応槽1、第一薬品  
添加槽2、第二薬品添加槽3、及び貯槽4をこの順に備える。

## 【0021】

アルミニウム複合粒子の原料となる炭酸カルシウム粒子X1は、予め微粒子状に粉碎さ  
れた炭酸カルシウム粒子が使用される。炭酸カルシウム粒子X1は、そのまま酸化アルミ  
ニウムを複合してもよいが、凝結反応槽1において凝結剤Gによって凝結されて炭酸カル  
シウム粒子凝結体X2とすることが好ましい。この炭酸カルシウム粒子凝結体X2は、アル  
ミニウム塩及び鉍酸を第一薬品添加槽2及び第二薬品添加槽3において添加して攪拌す  
ることによって、表面に酸化アルミニウムが複合されたアルミニウム複合粒子X3となり  
、貯槽4に貯留される。

## 【0022】

当該製造方法で用いる炭酸カルシウム粒子としては、天然石灰石を乾式あるいは湿式で  
機械粉碎して得られる重質炭酸カルシウム粒子、もしくは生石灰又は消石灰に二酸化炭素  
を吹き込み、中和反応により製造される軽質炭酸カルシウム(沈降性炭酸カルシウム)粒  
子を用いることができる。軽質炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウムに比べて均一な結  
晶構造を有するため、抄紙工程におけるワイヤーの摩耗を低減することができるほか、よ  
り高い白色度及び不透明度を紙に付与することができる。一方で、重質炭酸カルシウムは  
、生産コストが安価であるが、物理的な粉碎によって製造されるため不定型でブロードな  
粒度分布の構成を呈することからワイヤーの摩耗性が高く、内添用の填料として用いられ  
ることが少なかったが、当該製造方法においてアルミニウム複合粒子とすることで抄紙工  
程におけるワイヤーの摩耗を低減することが可能となるため、アルミニウム複合粒子の原  
料として好適に用いることができる。

## 【0023】

<粒径調節工程>

当該製造方法においては、炭酸カルシウム粒子X1の体積平均粒子径を凝結や酸化アル  
ミニウムの複合に好適な範囲とするための粒径調節工程を行うことが好ましい。この粒径  
調節工程においては、炭酸カルシウム粒子X1の体積平均粒子径が好適な範囲となるよう  
に粉碎、分級等を行う。炭酸カルシウム粒子X1の粉碎手段として用いられる粉碎機とし  
ては、例えば、ジェットミル、高速回転式ミル等の乾式粉碎機、又はアトライター、サン  
ドグライNDER、ボールミル等の湿式粉碎機等を用いることができる。

## 【0024】

上記炭酸カルシウム粒子X1の体積平均粒子径は、特に限定されるものではないが、そ  
の下限としては、0.2µmが好ましく、1.0µmがさらに好ましい。一方、炭酸カル  
シウム粒子X1の体積平均粒子径の上限としては、10.0µmが好ましく、5.0µm  
がさらに好ましい。炭酸カルシウム粒子X1の体積平均粒子径が上記下限未満の場合は、  
十分な粒子径の凝結体を得るのに多数の粒子による凝結が必要となって凝結体が脆くなる  
ため、抄紙工程において凝結体が崩れてアルミニウム複合粒子の歩留りが十分に得られな

10

20

30

40

50

いおそれがある。逆に、炭酸カルシウム粒子 X 1 の体積平均粒子径が上記上限を超える場合は、炭酸カルシウム粒子 X 1 の粒度分布がブロードになって、凝結を行ってもシャープな粒度分布が得られず、結果としてアルミニウム塩によるアルミニウム複合効果が不十分となるおそれがあるほか、粗大な粒径の粒子の存在により当該製造方法で得られるアルミニウム複合粒子を添加した紙の品質が劣化するおそれがある。なお、この炭酸カルシウム粒子 X 1 の体積平均粒子径は、レーザー回折方式の粒度分布計（株式会社島津製作所製、型番：S A - L D - 2 2 0 0）を使用して試料（炭酸カルシウム粒子 X 1）の粒度分布を測定し、全粒子の体積に対する累積体積が 5 0 % になるときの粒子径（D 5 0）を求め、この粒子径を体積平均粒子径とするものである。

【 0 0 2 5 】

< ( 1 ) 粒子凝結工程 >

( 1 ) 粒子凝結工程においては、凝結反応槽 1 にて上記炭酸カルシウム粒子 X 1 を凝結剤 G によって凝結することによって、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 を得る。

【 0 0 2 6 】

当該製造方法において用いる凝結剤 G としては、特に限定されるものではなく、公知の合成系凝結剤を用いることができるが、炭酸カルシウム粒子 X 1 を適度な粒子径へ凝結させ易いカチオン性の凝結剤が好ましい。このカチオン性凝結剤としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、カチオン性ポリアクリルアミド等を用いることができる。

【 0 0 2 7 】

上記凝結剤 G の質量平均分子量の下限としては、1 0 万が好ましく、2 0 万がさらに好ましい。一方、凝結剤 G の質量平均分子量の上限としては、1 5 0 万が好ましく、8 0 万がさらに好ましい。凝結剤 G の分子量を上記範囲とすることで、炭酸カルシウム粒子 X 1 を好適に凝結させることができる。凝結剤 G の質量平均分子量が上記下限未満の場合は、十分な凝結力が得られないおそれがある。逆に、凝結剤 G の質量平均分子量が上記上限を超える場合は、過度に粒径が大きい炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 が形成され、粒度分布がブロードになって歩留まりが低下するおそれや、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 のスラリーに凝結剤 G を添加した場合に、粘度が高くなりすぎて作業性や歩留まりが低下するおそれがある。特に、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 のスラリーの粘度が 5 0 0 c p s を超えると、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 のスラリーを移送するポンプの負荷が大きくなるおそれや、アルミニウム複合粒子のパルプ原料との混合性が低下するおそれがある。また、抄紙系内の汚れが顕在化する不都合が生じるおそれがある。なお、質量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC 法）を用いて測定した数値である。

【 0 0 2 8 】

また、上記凝結剤 G のカチオン電荷密度の下限としては、3 m e q / g が好ましく、5 m e q / g がさらに好ましい。一方、このカチオン電荷密度の上限としては、2 5 m e q / g が好ましく、2 0 m e q / g がさらに好ましい。凝結剤 G のカチオン電荷密度を上記範囲とすることで、炭酸カルシウム粒子 X 1 を好適に凝結させることができる。凝結剤 G のカチオン電荷密度が上記下限未満の場合は、十分な凝結力が得られないおそれがある。逆に、凝結剤 G のカチオン電荷密度が上記上限を超える場合は、炭酸カルシウム粒子 X 1 の表面全体がカチオン電荷を帯びることによって、電荷による反発で凝結が生じにくくなる場合があるほか、過度に粒径が大きい炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 が形成され、粒度分布がブロードになって歩留まりが低下するおそれがある。なお、このカチオン電荷密度は、凝結剤として複数の成分を用いる場合は、その凝結剤全体としてのカチオン電荷密度をいう。

【 0 0 2 9 】

本発明において、上記カチオン電荷密度は以下の方法で測定した値である。まず、試料を p H 4 . 0 の水溶液に調整した後、流動電位法に基づく粒子荷電測定装置（M u t e c k P C D - 0 3）にて、1 / 1 0 0 0 規定のポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いた滴定によって、アニオン要求量を測定する。得られたアニオン要求量を用いて下記式（1）

10

20

30

40

50

によって、試料 1 g あたりのカチオン電荷密度 (  $\text{meq/g}$  ) を計算する。

$$\text{カチオン電荷密度} = A / B \times 1000 \quad (1)$$

A : pH 4.0 に調整した凝結剤水溶液のアニオン要求量 (  $\mu\text{eq/l}$  )

B : 凝結剤水溶液の固形分濃度 (  $\text{g/l}$  )

#### 【0030】

なお、このように炭酸カルシウム粒子 X 1 の凝結においては、質量平均分子量とカチオン電荷密度との両方において上述の好ましい範囲を有する凝結剤 G を用いることが、炭酸カルシウム粒子 X 1 の凝結性とスラリーの増粘抑制との両方を好適に達成することができるため好ましい。この理由は定かではないが、例えば、凝結に係る理由としては、炭酸カルシウム粒子 X 1 の表面の電荷分布にバラツキがあるため、所定範囲の分子量及びカチオン電荷密度を有するカチオン性合成高分子を用いることで電気的な凝結作用が発揮できるためであると考えられる。

10

#### 【0031】

上記凝結剤 G によって炭酸カルシウム粒子 X 1 を凝結させる方法は、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸カルシウム粒子 X 1 を水に分散させて炭酸カルシウム粒子スラリーとし、この炭酸カルシウム粒子スラリーに凝結剤 G を添加し、攪拌する方法を用いることができる。このとき使用する攪拌装置としては、例えば、プロペラ羽根、タービン羽根、パドル翼等を用いることができる。

#### 【0032】

上述の炭酸カルシウム粒子スラリーに凝結剤 G を添加する方法を用いる場合は、炭酸カルシウム粒子スラリーにおける炭酸カルシウム粒子 X 1 の固形分濃度としては、特に限定されるものではないが、10 質量%以上 30 質量%以下が好ましい。炭酸カルシウム粒子スラリーの濃度を上記範囲とすることで、炭酸カルシウム粒子 X 1 の凝結性の効率化とスラリー粘度の上昇の抑制との両立を図ることができる。炭酸カルシウム粒子スラリーの濃度が上記下限未満の場合は、凝結剤 G を添加しても、炭酸カルシウム粒子 X 1 が好適なサイズにまで凝結しないおそれがある。逆に、炭酸カルシウム粒子スラリーの濃度が上記上限を超える場合は、粘度が高すぎて作業性が低下したり、また、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の粒度分布がブロードになって、歩留まりが低下したりするおそれがある。

20

#### 【0033】

凝結剤 G は水溶液として炭酸カルシウム粒子スラリーに添加することが好ましい。また、凝結剤 G の添加量としては、炭酸カルシウム粒子 X 1 の固形分に対して、固形分換算で 100 ppm 以上 3000 ppm 以下が好ましい。凝結剤 G の添加量が上記下限未満の場合は、炭酸カルシウム粒子 X 1 を十分に凝集させることができず、歩留まりの向上効果が発揮されない場合がある。逆に、凝結剤 G の添加量が上記上限を超える場合は、スラリーの増粘が顕著に生じるおそれや、三次、四次凝集が生じ、当該製造方法で得られるアルミニウム複合粒子を添加した紙の紙力が低下するおそれがある。

30

#### 【0034】

粒子凝結工程を経て得られる炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径としては、炭酸カルシウム粒子 X 1 の体積平均粒子径の 1.1 倍以上 10.0 倍以下が好ましく、1.2 倍以上 8.0 倍以下がさらに好ましく、1.3 倍以上 6.0 倍以下が特に好ましい。また、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径の下限としては、0.45  $\mu\text{m}$  が好ましく、1.0  $\mu\text{m}$  がさらに好ましく、1.2  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。一方、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径の上限としては、10.5  $\mu\text{m}$  が好ましく、8.4  $\mu\text{m}$  がさらに好ましく、6.2  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径を上記範囲とすることで、当該製造工程で得られるアルミニウム複合粒子の抄紙工程における歩留まりを効率的に向上させることができる。炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径が炭酸カルシウム粒子 X 1 の体積平均粒子径の 1.1 倍未満又は 0.45  $\mu\text{m}$  未満の場合は、酸化アルミニウム複合時に十分な粒度が得られないおそれがある。逆に、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径が炭酸カルシウム粒子 X 1 の体積平均粒子径の 10.0 倍を超える場合は、凝結体が脆くなるため、抄紙工程にお

40

50

いて凝結体が崩れて当該製造方法によって得られるアルミニウム複合粒子の歩留りが十分に得られないおそれがある。また、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径が  $10.5 \mu\text{m}$  を超える場合は、当該製造方法で得られるアルミニウム複合粒子の粒子径が大きくなりパルプ繊維間の空隙に入り込めずに添加した紙の不透明度を低下させるおそれがある。なお、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の体積平均粒子径は、凝結剤 G の添加量、炭酸カルシウム粒子 X 1 の体積平均粒子径等によって調節することができる。

【 0 0 3 5 】

< ( 2 ) 複合工程 >

( 2 ) 複合工程においては、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 を含有するスラリーにアルミニウム塩及び鉍酸を添加する。この炭酸カルシウム粒子スラリーは、例えば、上述の粒子凝結工程で得られた炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 を含有するスラリーをそのまま用いることができる。

10

【 0 0 3 6 】

当該製造方法で用いる上記アルミニウム塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸バンド（硫酸アルミニウム）、アルミン酸ソーダ等を用いることができる。これらの中でも、鉍酸による中和によって効率よく酸化アルミニウムを複合させることができるアルミン酸ソーダが特に好ましい。また、アルミン酸ソーダを用いることで、炭酸カルシウム粒子が含有する炭酸カルシウムを分解して酸化カルシウムを発生させることなく、パルプスラリーに添加した際のスラリーの粘度を低減することができる。

【 0 0 3 7 】

20

本工程は、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 にアルミン酸ソーダ A 及び鉍酸 N を添加することによって酸化アルミニウムを炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 に複合させる。具体的には、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 のスラリーを一定の液温、好ましくは  $60$  から  $100$  に加熱して攪拌しながら、密閉容器内で所定の圧力に保持し、アルミン酸ソーダ A 及び鉍酸 N を添加する。炭酸カルシウム粒子スラリーの液温を  $60$  から  $100$  の範囲で、より好ましくは  $80$  付近の極力一定の液温としつつアルミン酸ソーダ A 及び鉍酸 N を添加することで、鉍酸 N によってアルミン酸ソーダ A が中和され、アルミン酸ソーダ A が含有する酸化アルミニウムを炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の表面に析出させることができる。当該製造方法においては、このように炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の表面に酸化アルミニウムを被覆させるため、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 が含有する酸化カルシウムが水中で水酸化カルシウムに反応することを抑制して、スラリーの増粘を抑えることができると考えられる。

30

【 0 0 3 8 】

本工程においては、アルミン酸ソーダ A を上記スラリーに添加した後に鉍酸 N を添加することが好ましい。このように先にアルミン酸ソーダ A を添加することによって、酸化アルミニウムを炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の表面に均質に析出させることができる。

【 0 0 3 9 】

本工程における攪拌時の上記スラリーの温度としては  $60$  以上  $100$  以下が好ましい。スラリーの温度が上記範囲未満の場合は、酸化アルミニウムが十分な強度で炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 と複合されず、抄紙時に酸化アルミニウムが剥離するおそれがある。逆に、スラリーの温度が上記範囲を超える場合は、製造が困難になるほか、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の表面が緻密に酸化アルミニウムで被覆されるため、アルミニウム複合粒子 X 3 の吸油量が低下するおそれがある。

40

【 0 0 4 0 】

本工程において炭酸カルシウム凝結体含有スラリーにおける炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の固形分濃度の下限としては、 $10$  質量% が好ましく、 $15$  質量% がさらに好ましい。一方、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の固形分濃度の上限としては、 $30$  質量% が好ましく、 $25$  質量% がさらに好ましい。炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の濃度が上記範囲未満の場合は、酸化アルミニウム複合反応が鈍くなりアルミニウム複合粒子 X 3 の生産性が悪化するおそれがある。逆に、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の濃度が上記範囲を超える

50

場合は、スラリーの粘度が上昇して炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の分散性が低下するおそれがある。

【 0 0 4 1 】

アルミン酸ソーダ A の添加量の下限としては、炭酸カルシウム粒子 1 0 0 質量部に対して 5 質量部が好ましく、 8 質量部がさらに好ましく、 1 0 質量部が特に好ましい。一方で、アルミン酸ソーダ A の添加量の上限としては、 4 0 質量部が好ましく、 3 5 質量部がさらに好ましく、 2 5 質量部が特に好ましい。アルミン酸ソーダ A の添加量が上記上限未満の場合は、炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 に酸化アルミニウムが十分に複合されず、パルプ原料との結合力が弱まり、歩留まりの向上効果が発揮されない場合がある。逆に、アルミン酸ソーダ A の添加量が上記上限を超える場合は、生産コストが高くなるばかりで、歩留り向上の効果が頭打ちとなるおそれがある。

10

【 0 0 4 2 】

本工程において用いる鉍酸 N としては、特に限定されるものではなく、例えば、硫酸、塩酸、硝酸等を用いることができる。これらの中でも、コスト及びハンドリングの観点から硫酸が特に好ましい。

【 0 0 4 3 】

本工程において用いる鉍酸 N の濃度としては、 0 . 1 m o l / L 以上 5 . 0 m o l / L 以下が好ましい。鉍酸 N の濃度が上記範囲未満の場合は、アルミン酸ソーダ A が十分に中和されず、酸化アルミニウムが炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 に十分複合されないおそれがある。逆に、鉍酸 N の濃度が上記範囲を超える場合は、局部的な反応が生じて、酸化アルミニウムが偏在して形成され、得られるアルミニウム複合粒子 X 3 の歩留り向上効果等が低下するおそれがある。

20

【 0 0 4 4 】

本工程における最終反応液は中性から弱アルカリ性の範囲が好ましく、 p H は 8 以上 1 1 以下が好ましい。 p H が上記範囲未満の場合は、鉍酸 N の過剰添加により、酸化アルミニウムが均質に形成されず、当該製造方法によって得られるアルミニウム複合粒子 X 3 の歩留り向上効果等が低下するおそれがある。逆に、 p H が上記範囲を超える場合は、アルミン酸ソーダ A と鉍酸 N との反応が鈍って炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の表面に酸化アルミニウムが複合されにくくなるため、当該製造方法によって得られるアルミニウム複合粒子 X 3 の不透明度が低下するおそれがある。

30

【 0 0 4 5 】

上記複合工程は、所定の処理量毎にこの工程を繰り返すバッチ式、又は連続して工程を実行する連続式で行うことができるが、生産効率の観点からは、連続式を採用することが好ましい。

【 0 0 4 6 】

上記複合工程を連続式で行う場合は、例えば次のような手順で図 1 に従ってアルミニウム複合粒子を製造することができる。この手順では、まず、第一薬品添加槽 2 に連続的に炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 及びアルミン酸ソーダ A を供給し、所定の温度及び圧力下でこれらを攪拌する。この第一薬品添加槽 2 で得られたスラリーは、第二薬品添加槽 3 に連続的に移送される。第二薬品添加槽 3 に移送された上記スラリーには鉍酸 N が添加され、さらに攪拌された後、連続的に貯槽 4 に移送される。第二薬品添加槽 3 は一定の容積を有するため、上記スラリーが貯槽 4 に移送されるまでの間に、反応が進行して炭酸カルシウム粒子凝結体 X 2 の表面に酸化アルミニウムが析出し、アルミニウム複合粒子 X 3 が形成される。このアルミニウム複合粒子 X 3 を含有するスラリーは、貯槽 4 に貯留され、填料、顔料等として抄紙製造ラインに供給される。

40

【 0 0 4 7 】

< アルミニウム複合粒子 >

本発明のアルミニウム複合粒子は、上記製造方法によって得ることが好ましいが、上記製造方法以外の炭酸カルシウム粒子に酸化アルミニウムを複合させる方法で得てもよい。

【 0 0 4 8 】

50

当該アルミニウム複合粒子の体積平均粒子径の下限としては、 $2\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。一方、アルミニウム複合粒子の体積平均粒子径の上限としては、 $12\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。アルミニウム複合粒子の体積平均粒子径が上記範囲未満の場合は、不透明度及び吸油量が十分得られないおそれがある。逆に、アルミニウム複合粒子の体積平均粒子径が上記範囲を超える場合は、アルミニウム複合粒子の歩留りの向上効果が発揮されないおそれや不透明性が低下するおそれがある。

【0049】

当該アルミニウム複合粒子のアルミニウム含有率の下限としては、5質量%が好ましく、8質量%がさらに好ましい。一方、アルミニウム複合粒子のアルミニウム含有率の上限としては、40質量%が好ましく、35質量%がさらに好ましい。アルミニウムの含有率が上記範囲未満の場合は、カチオン性が十分得られず、アルミニウム複合粒子の添加時の歩留り向上効果が十分得られないおそれがある。逆に、アルミニウムの含有率が上記範囲を超える場合は、アルミニウム複合粒子とパルプ原料との定着効果が高くなりすぎて、原料スラリーの粘度が高くなりすぎるおそれや、アルミニウム複合粒子が均一に分散しないおそれがある。また、アルミニウム複合粒子の不透明度が低下するおそれがある。

【0050】

当該アルミニウム複合粒子の吸油量の下限としては、 $35\ \text{ml} / 100\ \text{g}$ が好ましく、 $42\ \text{ml} / 100\ \text{g}$ がさらに好ましい。一方、アルミニウム複合粒子の吸油量の上限としては、 $120\ \text{ml} / 100\ \text{g}$ が好ましく、 $80\ \text{ml} / 100\ \text{g}$ がさらに好ましい。アルミニウム複合粒子の吸油量を上記範囲とすることで、アルミニウム複合粒子が添加された紙のインク乾燥性等を向上させることができる。吸油量が上記範囲未満の場合は、アルミニウム複合粒子が添加された紙のインク乾燥性向上の効果が得られないおそれがある。逆に、吸油量が上記範囲を超える場合は、アルミニウム複合粒子が添加された紙のインクの吸収性が高くなりすぎて、インクの沈み込みによる発色性の劣化が生じるおそれがある。

【0051】

当該アルミニウム複合粒子は、適度な粒子径とパルプ原料への自己定着性を有するため、填料として紙へ添加した際の歩留りが高い。さらに、高い白色度、不透明度、吸油量を有するため、添加された紙の白色度、不透明度、インク乾燥性等を向上させることができる。また、当該アルミニウム複合粒子は、密度が小さく嵩高性を有するため、嵩高紙の填料として好適に用いることができる。

【実施例】

【0052】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0053】

なお、本実施例における各測定値は以下の方法にて測定した値である。

【0054】

(ア) アルミニウム複合粒子の体積平均粒子径 (単位:  $\mu\text{m}$ )

アルミニウム複合粒子サンプル  $10\ \text{mg}$  を超音波分散機 (出力:  $80\ \text{W}$ ) で3分間分散させた。この溶液を用いて、レーザー粒径分布測定装置 (株式会社島津製作所製、型番: SA-LD-2200) により平均粒子径を測定した。

【0055】

(イ) アルミニウム含有率 (単位: 質量%)

X線粉末回折装置 (理学電機株式会社製、型番: RAD2) を用いたX線回折法によって測定した。計測条件は、Cu-K $\alpha$  - 湾曲モノクロメーターを  $40\ \text{KV} - 40\ \text{mA}$ 、発散スリットを  $1\ \text{mm}$ 、散乱スリットを  $1\ \text{mm}$ 、受光スリットを  $0.3\ \text{mm}$ 、走査速度を  $0.8$  度/分、走査範囲を  $2\theta = 7 \sim 85$  度、サンプリングを  $0.02$  度とした。

【0056】

(ウ) 灰分 (炭酸カルシウム粒子) 歩留 (単位: %)

$1.0\%$  濃度に希釈したLBKPからなるパルプスラリーに  $30\%$  の灰分となるように

10

20

30

40

50

アルミニウム複合粒子スラリーを添加した後、パルプ濃度が0.75%となるよう希釈した。このパルプスラリーを歩留試験機（BTG社製、型番：DFR-05）へ700cc投入し、50秒攪拌した後に、60meshのワイヤーで濾過し、濾液を100cc採取した。このパルプスラリー及び濾液についてそれぞれ灰分濃度を測定し、下記式（2）により灰分（填料）歩留りを算出した。

$$\text{灰分歩留り} = 100 \times (A - B) / A \quad \dots \quad (2)$$

A：パルプスラリーの灰分濃度（g/l）

B：濾液の灰分濃度（g/l）

【0057】

（エ）吸油量（単位：ml/100g）

JIS-K5101-13-1に記載の「顔料試験方法-第13部：吸油量-第1節：精製あまに油法」に準拠し、以下の方法で測定した。105～110℃で2時間乾燥したアルミニウム複合粒子のサンプル2～5gをガラス板にとり、精製あまに油（酸価4以下のもの）をピュレットから少量ずつアルミニウム複合粒子サンプルの中央に滴下するとともに都度ヘラで練り合わせ、この作業を繰り返してサンプル全体が滑らかな硬さを有する1本の棒状体に成形された時点の精製あまに油の滴下量を求め、下記式（3）によって吸油量を算出した。

$$\text{吸油量} = (\text{あまに油滴下量 (ml)} \times 100) / \text{複合粒子質量 (g)} \quad (3)$$

【0058】

（実施例1）

粗粉碎した石灰石を用い、ビーズミルを用いて体積平均粒子径（D50）が4.0μmとなるように微粉碎し、原料の重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

【0059】

上記炭酸カルシウム粒子スラリーに、凝結剤（ハイモ株式会社製 ハイマックスSC-100）を炭酸カルシウム粒子の固形分に対して固形分換算で200ppm添加した。凝結剤を添加後の炭酸カルシウム粒子の体積平均粒子径（D50）は4.6μmであった。

【0060】

次に、炭酸カルシウムの固形分濃度が20質量%となるように調節した上記炭酸カルシウム粒子スラリーに、第一添加薬品として炭酸カルシウム粒子100質量部に対して15質量部のアルミン酸ソーダを添加し、さらに第二添加薬品として濃度が0.2～4.0mol/Lの希硫酸をpHが9となる量を添加して加熱攪拌し、アルミニウム複合粒子を得た。攪拌時の温度は80℃とした。

【0061】

（実施例2～10）

上記実施例1と同様の方法を用い、表1に示した反応条件等によってアルミニウム複合粒子を製造した。表1に記載されていない条件は、実施例1と同様である。ただし、実施例4は、炭酸カルシウム粒子スラリーに希硫酸を添加した後にアルミン酸ソーダを添加して加熱攪拌を行った。

【0062】

（比較例1）

実施例1と同じ条件で凝結させた炭酸カルシウム粒子をそのまま用いた。

【0063】

実施例1～10及び比較例1の粒子について、上述した方法で体積平均粒子径（D50）、アルミニウム含有率、灰分歩留及び吸油量を測定した。測定結果を表1に示す。

10

20

30

40

【表 1】

	炭酸カルシウム粒子				スラリー		スラリー濃度	質量%	スラリー温度	第一添加薬品	第二添加薬品	炭酸カルシウム粒子100質量部に対するアルミニウム塩添加量	反応終了pH	アルミニウム複合粒子			
	体積平均粒子径(D50)		スラリー固形分濃度		アルミニウム含有率	灰分歩留								吸油量			
	凝結前	凝結後	体積平均	濃度													
	μm	μm	質量%	℃	-	-	質量部	-	-	-	-	μm	%	%	ml/100g		
実施例1	4.0	4.6	20	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	15	9.0	8.0	10	75	55					
実施例2	1.0	1.1	20	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	5	11.0	2.0	5	50	120					
実施例3	7.0	8.1	30	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	35	8.5	11.0	33	73	42					
実施例4	4.0	4.6	20	80	希硫酸	アルミン酸ソーダ	10	9.0	6.0	6	55	85					
実施例5	2.0	2.2	20	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	15	10.0	3.0	8	68	56					
実施例6	6.0	6.0	20	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	10	9.0	10.0	7	63	64					
実施例7	5.0	5.0	20	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	15	9.0	9.0	15	71	43					
実施例8	3.0	3.3	20	80	アルミン酸ソーダ	希硫酸	15	9.0	5.0	9	71	86					
実施例9	4.0	4.6	15	100	アルミン酸ソーダ	希硫酸	10	9.0	7.0	7	60	80					
実施例10	4.0	4.6	30	60	アルミン酸ソーダ	希硫酸	40	8.0	8.0	37	73	40					
比較例1	4.0	4.6	-	-	-	-	-	-	4.6	0.2	40	30					

## 【0064】

表1に示すように、本発明の製造方法によれば、紙へ添加した際の歩留りが高く、高い吸油量を有するアルミニウム複合粒子を得ることができる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0065】

本発明のアルミニウム複合粒子の製造方法によれば、スラリーの増粘を抑えつつ、填料として紙へ添加した際の歩留りが高く、かつ紙の白色度等を向上させることができるアルミニウム複合粒子を得ることができる。このアルミニウム複合粒子は、紙への填料や顔料として好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

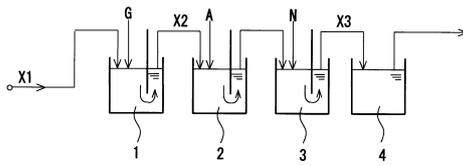
## 【符号の説明】

【0066】

- 1 凝結反応槽
- 2 第一薬品添加槽
- 3 第二薬品添加槽
- 4 貯槽
- X 1 炭酸カルシウム粒子
- X 2 炭酸カルシウム粒子凝結体
- X 3 アルミニウム複合粒子
- G 凝結剤
- A アルミン酸ソーダ
- N 鉱酸

10

【図1】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100133651  
弁理士 森田 慶子
- (74)代理人 100176876  
弁理士 各務 幸樹
- (74)代理人 100177976  
弁理士 根木 義明
- (74)代理人 100154472  
弁理士 新庄 孝
- (72)発明者 大角 博之  
愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開平10-007419(JP,A)  
特開昭54-131629(JP,A)  
特開2011-127247(JP,A)  
特開昭54-131598(JP,A)  
特開昭54-131599(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 7/00 - 7/76  
D21H 17/67