



(21)申請案號：103113190

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 24 日

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

(30)優先權：2010/04/01 歐洲專利局 10 003 665.6

2010/04/08 美國 61/342,017

(71)申請人：歐米亞國際公司 (瑞士) OMYA INTERNATIONAL AG (CH)

瑞士

(72)發明人：波爾 麥可 POHL, MICHAEL (AT)；萊納 克莉斯汀 RAINER, CHRISTIAN

(AT)；普黎莫許 葛諾 PRIMOSCH, GERNOT (AT)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 101570344A

GB 2145074A

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 19 頁

## (54)名稱

用於得到沉澱的碳酸鈣的方法

PROCESS FOR OBTAINING PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE

## (57)摘要

本發明提供一種用於製備沉澱的碳酸鈣產物的方法。該方法包含以下步驟：藉由在碳酸化之前或碳酸化期間以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之莫耳數計，0.005 至 0.030 莫耳呈  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  形式之 Sr 存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  懸浮液碳酸化來製備沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液；藉由在以乾重計 0.5% 至 5% 沉澱的碳酸鈣晶種存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液碳酸化來形成沉澱的碳酸鈣產物之水性懸浮液，其中沉澱的碳酸鈣晶種之 D50 小於沉澱的碳酸鈣產物之 D50，且沉澱的碳酸鈣晶種之文石多形物含量大於或等於沉澱的碳酸鈣產物之文石多形物含量。

The present invention provides a process for preparing a precipitated calcium carbonate product. The process comprises the steps of preparing an aqueous suspension of precipitated calcium carbonate seeds by carbonating a suspension of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the presence of 0.005 to 0.030 moles of Sr, in the form of  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , based upon moles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  prior to or during carbonation; forming an aqueous suspension of a precipitated calcium carbonate product by carbonating a slurry of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the presence of 0.5 to 5 % by dry weight of the precipitated calcium carbonate seeds, wherein the precipitated calcium carbonate seeds have a D50 that is less than the D50 of the precipitated calcium carbonate product and the precipitated calcium carbonate seeds have an aragonitic polymorph content greater than or equal to the precipitated calcium carbonate product.

PCC 的低成本方法。

### 【發明內容】

【0011】 本發明提供一種產生低成本的包含 PCC 之物質的方法，其中在包含 PCC 之物質中，相對於 PCC 大於 60% 且較佳大於 70% 為文石多形物。在其一般形式中，本發明藉由利用兩階段製造方法來實現此等需求。在第一階段中，可藉由在碳酸化之前每莫耳  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0.005 至 0.030 莫耳或更佳 0.01 至 0.02 莫耳呈  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  形式之鏽存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  懸浮液碳酸化來形成沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液。在第二階段中，藉由在以乾重計 0.5% 至 5% 沉澱的碳酸鈣晶種存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液碳酸化來形成沉澱的碳酸鈣產物之水性懸浮液。沉澱的碳酸鈣晶種之 D50 可小於沉澱的碳酸鈣產物之 D50，且沉澱的碳酸鈣晶種之文石多形物含量可大於或等於沉澱的碳酸鈣產物之文石多形物含量。如以下實施例中將論述，此兩階段方法之產物解決了先前 PCC 生產方法的不足且最終產物中文石多形物之總重量百分比得到所要增加。

【0012】 本發明亦提供一種由本發明方法製備的沉澱的碳酸鈣產物。

【0013】 此外，本發明提供一種包含本發明之沉澱的碳酸鈣產物的物質。該物質可包括例如需要包括碳酸鈣作為填料之產品，諸如紙張、紙製品、油墨、油漆、塗料、塑膠、黏著劑、建築產品、食品及醫藥產品。

【0014】 最後，本發明之沉澱的碳酸鈣產物係針對使用該產物來製造需要使用文石 PCC 作為填料之物質。

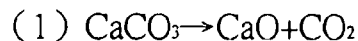
【0015】 本發明之其他目的將自以下描述顯而易見。

### 【圖式簡單說明】

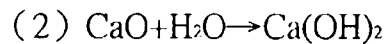
無

**【實施方式】**

**【0016】** 如上文所論述，PCC 典型地藉由熟石灰碳酸化來製造。在此方法中，首先鍛燒（加熱）粉碎的碳酸鈣以形成石灰（CaO）及二氧化碳氣體（CO<sub>2</sub>）。此反應展示於反應（1）中：



**【0017】** 接著用水使石灰熟化（slake）以形成氫氧化鈣（Ca(OH)<sub>2</sub>）或石灰乳，其展示於反應（2）中：



**【0018】** 最後，將氫氧化鈣與二氧化碳（通常在鍛燒步驟期間捕獲）組合以使碳酸鈣沉澱。此碳酸化步驟展示於反應（3）中：



**【0019】** 根據本發明，以兩階段方法製備沉澱的碳酸鈣產物。在第一階段中，藉由在碳酸化之前以 Ca(OH)<sub>2</sub> 之莫耳數計，0.005 至 0.030 莫耳或更佳 0.01 至 0.02 莫耳呈 Sr(OH)<sub>2</sub> 形式之鋇存在下使 Ca(OH)<sub>2</sub> 懸浮液碳酸化來製備沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液（或漿液）。可經由 Ca(OH)<sub>2</sub> 懸浮液之石灰引入 Sr(OH)<sub>2</sub>，或更佳可藉由在熟化及/或碳酸化期間添加包含 SrO 之礦物質而就地形成 Sr(OH)<sub>2</sub>。若藉由添加包含 SrO 之礦物質而就地形成 Sr(OH)<sub>2</sub>，則較佳可藉由鍛燒包含 SrCO<sub>3</sub> 之礦物質或粗菱鋇礦原料石而得到包含 SrO 之礦物質。

**【0020】** 本發明之沉澱的碳酸鈣晶種的特徵為文石多形物含量大於或等於第二階段中所產生之沉澱的碳酸鈣產物的文石多形物含量。特定言

之，在本發明方法中，沉澱的碳酸鈣晶種之水溶液可具有以乾重計大於 85%、較佳為 90%或最佳為 95%的文石多形物含量。如本文所述之乾重百分比係藉由 X 射線繞射分析 (XRD) 來測定。

【0021】 在製造方法之第一階段期間所產生之沉澱的碳酸鈣晶種的另一特徵為 D50 小於沉澱的碳酸鈣產物的 D50。D50 尺寸定義為如下尺寸：在該尺寸下以累積體積分數計 50%之產物小於該尺寸。使用 Micrometrics Sedigraph™ 5100 量測粒徑。

【0022】 在本發明之範圍內，晶種產生過程可進行其他處理步驟，諸如進行脫水、分散及/或研磨。在較佳具體實例中，可進一步處理沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液以得到小於或等於 0.1 至 0.3  $\mu\text{m}$  之 D50 及 10 至 30  $\text{m}^2/\text{g}$  之 BET SSA。使用 TriStar 3000，藉由根據 BET 程序量測乾燥樣品上之氮吸收來量測 BET 或表面積。

【0023】 關於研磨，可對方法第一階段中所得之 PCC 晶種進行乾式研磨及/或濕式研磨。濕式研磨係指在液體介質（例如漿液）中研磨 PCC。濕式研磨可在不存在助磨劑或存在助磨劑的情況下進行。可包括一或多種研磨劑，諸如聚丙烯酸鈉、聚丙烯酸鹽及/或丙烯酸共聚物之鹽。乾燥可使用任何適合之乾燥設備進行，且可包括例如熱乾燥及/或在減壓下使用諸如蒸發器、急驟乾燥器、烘箱、噴霧乾燥器（諸如由 Niro 及/或 Nara 出售之噴霧乾燥器）之設備乾燥及/或在真空腔室中乾燥。

【0024】 在本發明方法之第二階段中，藉由在以乾重計 0.5%至 5%自生產方法第一階段得到之沉澱的碳酸鈣晶種存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液碳酸化來形成沉澱的碳酸鈣產物之水性懸浮液。就此而言，可在沉澱的碳酸鈣產

物碳酸化之前將沉澱的碳酸鈣晶種添加至  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液中。或者，可在前四分之一的總碳酸化時間內將沉澱的碳酸鈣晶種添加至  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液中，其中總碳酸化時間包括自碳酸化開始直至電導率最小之時間所量測的總時間跨度。

【0025】 本文所述之方法能夠產生沉澱的碳酸鈣產物，其含有以乾重計大於 60% 且較佳以乾重計大於 70% 之文石多形物含量，如藉由 XRD 分析所測定。此外，第二階段中所產生之沉澱的碳酸鈣產物較佳具有 1 至 5 莫耳/乾公噸之總鋇量。

【0026】 可對第二階段中得到之沉澱的碳酸鈣產物進行進一步處理，包括例如脫水、分散及/或研磨步驟，以得到具有所要特徵之沉澱的碳酸鈣產物，其亦處於本發明之範圍內。較佳可對第二階段中得到之沉澱的碳酸鈣產物進行額外處理以得到 0.35 至 0.45 微米之 D50 及 8 至 20  $\text{m}^2/\text{g}$  之 BET SSA。

【0027】 最後，根據本發明產生之沉澱的文石碳酸鈣產物可用於需要使用碳酸鈣作為填料的各種物質中。舉例而言，沉澱的文石碳酸鈣產物可用於醫藥領域產品（諸如醫藥）、人類或動物食品、造紙領域（諸如填料或紙面塗料）、水基或非水基油漆、塑膠或印刷油墨（例如平板印刷、輪轉凹版印刷）中。

【0028】 初步試驗

【0029】 作為起點，考慮八水合氫氧化鋇（ $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ），其目前用作文石-PCC（「A-PCC」）晶種碳酸化之文石促進劑。進行實驗室試驗以評估替代性的且比  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  更經濟之  $\text{Sr}^{2+}$  來源。

【0030】 在第一個試驗中，經由在 25% w/w 乙酸中溶解  $\text{SrCO}_3$  來製備乙酸鋇 ( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 之 26% w/w 溶液。隨後評估乙酸鋇在 A-PCC 晶種製造中作為  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  之替代物用作碳酸化添加劑。此碳酸化試驗之結果指示，在以石灰乳計相同的  $\text{Sr}^{2+}$  莫耳添加率下，乙酸鋇與  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  相比效果較差。詳言之，XRD 分析揭示，當與  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  添加劑相比時，晶種碳酸化之後文石含量已自 97% 降至 38%。

【0031】 基於第一個試驗之結果，在第二個試驗中，在  $1300^\circ\text{C}$  下將化學純之沉澱的  $\text{SrCO}_3$  鍛燒 2 小時以得到  $\text{SrO}$ 。在添加 2%  $\text{SrO}$  (乾/乾  $\text{CaO}$ ) 作為熟化添加劑下進行 A-PCC 晶種碳酸化，得到與使用 7.5%  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (乾/乾  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 相同的結果 (97% 文石)。此等初步試驗之結果展示於表 1 中。使用該等經後處理之 A-PCC 晶種的 A-PCC 製造試驗亦取得成功且在以下實施例中加以論述。

【0032】 表 1-初步試驗，碳酸化

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	[% w/w, 以石灰乳計]		7.5
$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	[% w/w, 以石灰乳計]	3.0	
SSA	[ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	6.2	13.2
D50	[ $\mu\text{m}$ ]	2.37	0.97
文石	[%]	38.6	97.0
晶種中之總 Sr	[mol/DMT 晶種]	108.0	208.7

【0033】 此外，藉由處於技術現狀下之 X 射線繞射對第二個試驗中得到之 PCC 晶種進行礦物學分析。顯然，未偵測到結晶碳酸鋇，此指示所有鋇離子皆以外來離子形式併入文石晶格中。此證實在初始晶核生成期間最終沉澱之碳酸鋇似乎不會干預晶種形成，而鋇離子則會如此。基於此

等發現，熟習此項技術者將預期用高度可溶性鋇鹽（諸如  $\text{SrCl}_2$ ）會得到最佳結果。然而，如下文進一步論述之結果所指示， $\text{SrCl}_2$  並不如  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ （或向水中添加  $\text{SrO}$  所得之  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ）一般有助於 A-PCC 晶種形成，儘管氫化鋇在水中之溶解度為 53.8 g/100 mL（20°C），而氫氧化鋇之溶解度為 1.77 g/100 ml（20°C）。

【0034】 可藉由比較使用單階段碳酸化方法之先前技術方法與利用兩階段方法之本發明實施例來說明此等結果。此等實施例僅欲作為說明，且不應視為以任何方式限制以下申請專利範圍所界定之本發明範疇。

【0035】 表 2 展示由本發明得到之文石百分比相比使用先前技術方法得到之文石百分比的比較。

表 2

		A	B	C	D	E	F	G	
		本發明	本發明	本發明	先前技術	先前技術	先前技術	先前技術	
A-PCC 晶種	碳酸化	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O [% w/w, 以石灰乳計]	3.5						
		Sr(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O [% w/w, 以石灰乳計]	5.0	7.5					
		SrO [% w/w, 以石灰乳計]	1.51						
		SSA [m <sup>2</sup> /g]	13.6	13.7	14.1	9.4			
		D50 [μm]	0.87	3.48	1.09	8.27			
		文石[%]	97.4	96.1	97.6	61.7			
		晶種中之總 Sr [mol/DMT 晶種]	107.9	139.1	208.7	97.3			
		晶種中之總 Sr [mol/DMT Ca(OH) <sub>2</sub> ]	0.01079	0.01391	0.02087	0.00973			
		後處理	SSA [m <sup>2</sup> /g]	17.4	20.6	22.5			
			D50 [μm]	0.23	0.22	0.21			
文石[%]			93.8	91.5					
A-PCC 產物	碳酸化	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O [% w/w, 以石灰乳計]	0.07						
		Sr(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O [% w/w, 以石灰乳計]					0.1	0.2	
		A-PCC 晶種 [% w/w, 以石灰乳計]	2.5	2.5	2.5	-	-	-	
		SSA [m <sup>2</sup> /g]	8.2	10.5	9.5	8.7	7.9	7.6	
		D50 [μm]	1.75	1.82	1.54	1.42	1.7	1.56	
		文石[%]	87.7	77.4	77.6	53.8	46.4	49.8	
		產物中之總 Sr [mol/DMT PCC]	1.93	2.53	3.80	2.79	5.58	1.95	
		後處理	SSA [m <sup>2</sup> /g]	11.7					
			D50 [μm]	0.41					

## 實施例

## 實施例 1

【0036】 階段 1：A-PCC 晶種

【0037】 藉由將 160 kg 生石灰 CaO（例如 Mississippi Lime 公司，Ste. Geneviève, Mo 供應之生石灰）添加至攪拌反應器中之 1,300 公升 50°C 自來水中而使該化合物熟化。熟化前，向 CaO 中添加藉由在 1300°C 下將化學純



之沉澱的  $\text{SrCO}_3$  煅燒 2 小時而得到之 3.2 kg  $\text{SrO}$ 。在連續攪拌下使生石灰熟化 30 分鐘，且經由用  $60^\circ\text{C}$  水稀釋將所得氫氧化鈣漿液（「石灰乳」）調節至 13% 固體含量，接著在  $100\ \mu\text{m}$  篩網上過篩。

【0038】 在配備有通氣攪動器（gassing agitator）、用以將二氧化碳/空氣氣流引導至葉輪之不鏽鋼碳酸化管及用於監測懸浮液之 pH 值及電導率之探針的 1000 公升擋板式圓柱形不鏽鋼反應器中進行 A-PCC 晶種沉澱。向碳酸化反應器中添加調節至  $60^\circ\text{C}$  之溫度的 800 公升上述熟化步驟中得到之氫氧化鈣懸浮液。接著在 1480 rpm 之漿液攪動下，使 6 體積%  $\text{CO}_2$ /空氣氣體以  $100\ \text{m}^3/\text{h}$  之速率向上鼓泡通過漿液 15 分鐘（自開始引入  $\text{CO}_2$  氣體時計算）。此後，將氣體中之  $\text{CO}_2$  體積分數擴增至 24%，且將氣體流速擴增至  $200\ \text{m}^3/\text{h}$ 。在此速率下維持  $\text{CO}_2$  體積分數及氣體流速直至反應結束。在碳酸化期間，不控制反應混合物之溫度，且該溫度因放熱沉澱反應所產生之熱而升高。在電導率對應於  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  全部轉化成 PCC 達到最小值之後，再繼續通氣 8 分鐘，接著停止引入氣體。自開始引入氣體至電導率最小之時間所計算的碳酸化時間為 84 分鐘。接著在  $45\ \mu\text{m}$  篩網上使 A-PCC 晶種漿液過篩，且回收呈 A-PCC 晶種之水性漿液形式的過篩產物。如表 2 之 A 欄中所示，在添加以乾  $\text{CaO}$  計 2%  $\text{SrO}$ （對應於以乾石灰乳計 1.51%  $\text{SrO}$ ）下 A-PCC 晶種碳酸化得到具有 97.4% 文石之 A-PCC 晶種漿液。

【0039】 雖然並不必要，但在此實施例中進行 A-PCC 晶種漿液之後處理。詳言之，使物質脫水並研磨以得到具有  $17.4\ \text{m}^2/\text{g}$  之 SSA 及  $0.23\ \mu\text{m}$  之中值直徑的粒子。

【0040】 階段 2：A-PCC 產物

【0041】 以與上述階段 1 中所述相同之方式進行熟化及碳酸化，但不添加 SrO 且在碳酸化之前向石灰乳中添加 2.5%重量百分比（以氫氧化鈣之乾重計，以乾碳酸鈣計算）之階段 1 中形成的經研磨 A-PCC 晶種。對最終 A-PCC 產物進行之測試指示 87.7%之產物為文石晶體。此外，如上述階段 1 中所述進行後處理，得到具有 11.7 m<sup>2</sup>/g 之 SSA 及 0.41 μm 之中值直徑的粒子。

### 實施例 2

【0042】 階段 1：A-PCC 晶種

【0043】 以與上述實施例 1 中所述相同之方式進行 A-PCC 晶種碳酸化，但在熟化之前不向 CaO 中添加 SrO。為形成 A-PCC 晶種，在碳酸化之前向石灰乳中添加 5.0%重量百分比之 Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O（以氫氧化鈣之乾重計）。如表 2 之 B 欄中所示，在添加 5.0% Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 下 A-PCC 晶種碳酸化得到具有 96.1%文石之 A-PCC 晶種漿液。

【0044】 雖然並不需要，但在此實施例中進行 A-PCC 晶種漿液之後處理。詳言之，使物質脫水並研磨以得到具有 20.6 m<sup>2</sup>/g 之 SSA 及 0.22 μm 之中值直徑的粒子。

【0045】 階段 2：A-PCC 產物

【0046】 以與上述階段 1 中所述相同之方式進行熟化及碳酸化，但不添加 Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 且在碳酸化之前向石灰乳中添加 2.5%重量百分比（以氫氧化鈣之乾重計，以乾碳酸鈣計算）之階段 1 中形成的經研磨 A-PCC 晶種。對最終 A-PCC 產物進行之測試指示 77.6%之產物為文石晶體。

### 實施例 3

【0047】 階段 1：A-PCC 晶種

【0048】 以與上述實施例 1 中所述相同之方式進行 A-PCC 晶種碳酸化，但在熟化之前不向 CaO 中添加 SrO。為形成 A-PCC 晶種，在碳酸化之前向石灰乳中添加 7.5%重量百分比之  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （以氫氧化鈣之乾重計）。如表 2 之 C 欄中所示，在添加 7.5%  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  下 A-PCC 晶種碳酸化得到具有 97.6%文石之 A-PCC 晶種漿液。

【0049】 雖然並不需要，但在此實施例中進行 A-PCC 晶種漿液之後處理。詳言之，使物質脫水並研磨以得到具有  $22.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之 SSA 及  $0.21 \mu\text{m}$  之中值直徑的粒子。

【0050】 階段 2：A-PCC 產物

【0051】 以與上述階段 1 中所述相同之方式進行熟化及碳酸化，但不添加  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  且在碳酸化之前向石灰乳中添加 2.5%重量百分比（以氫氧化鈣之乾重計，以乾碳酸鈣計算）之階段 1 中形成的經研磨 A-PCC 晶種。對最終 A-PCC 產物進行之測試指示 77.4%之產物為文石晶體。

比較實施例 1

【0052】 以與上述實施例 1 中所述相同之方式進行 A-PCC 晶種碳酸化，但在熟化前不向 CaO 中添加 SrO。為形成 A-PCC 晶種，在碳酸化之前向石灰乳中添加 3.5%重量百分比之  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （以氫氧化鈣之乾重計）。如表 2 之 D 欄中所示，該方法得到僅具有 61.7%文石之 A-PCC。如上文所論述，此等結果證實，當以類似添加率（莫耳鎳/乾公噸 A-PCC 晶種）添加時，高度可溶性鎳鹽（諸如  $\text{SrCl}_2$ ）不如  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ （或向水中添加 SrO 所得之  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ）一般有效，儘管氯化鎳在水中之溶解度比氫氧化鎳大。

### 比較實施例 2

【0053】 在單階段 A-PCC 方法中，在碳酸化之前向  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中添加 0.1% w/w  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。以與上述實施例 1 階段 2 中所述相同之方式進行熟化及碳酸化，但不添加 A-PCC 晶種，而替代地在碳酸化之前向石灰乳中添加 0.1% w/w  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （以氫氧化鈣之乾重計）。如表 2 之 E 欄中可見，所得 A-PCC 產物僅含有 53.8% 文石。

### 比較實施例 3

【0054】 在單階段 A-PCC 方法中，在碳酸化之前向  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中添加 0.2% w/w  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。以與上述實施例 1 階段 2 中所述相同之方式進行熟化及碳酸化，但不添加 A-PCC 晶種，而替代地在碳酸化之前向石灰乳中添加 0.2% w/w  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （以氫氧化鈣之乾重計）。如表 2 之 F 欄中可見，所得 A-PCC 產物僅含有 46.4% 文石。

### 比較實施例 4

【0055】 在單階段 A-PCC 方法中，在碳酸化之前向  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中添加 0.07% w/w  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。以與上述實施例 1 階段 2 中所述相同之方式進行熟化及碳酸化，但不添加 A-PCC 晶種，而替代地在碳酸化之前向石灰乳中添加 0.07% w/w  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （以氫氧化鈣之乾重計）。如表 2 之 G 欄中可見，所得 A-PCC 產物僅含有 49.8% 文石。

【0056】 利用氫氧化鋇產生 A-PCC 產物的本發明兩階段方法提供先前由在碳酸化期間僅利用鋇化合物作為添加劑的先前技術方法無法得到的高文石產率。實際上，藉由在氫氧化鋇存在下首先產生 A-PCC 晶種，可始終得到具有高於 60% 文石含量的 A-PCC 產物。此外，與氯化鋇相比，使用

氫氧化鋁顯著增加文石晶體生長，同時降低製造成本。

【0057】 鑒於已詳細描述本發明之各種具體實例，各種修改及改良將為熟習此項技術者顯而易知。因此，本發明具體實例應視為在所有方面皆為說明性而非限制性的，本發明之範疇由隨附申請專利範圍所指示，且處於申請專利範圍之等效含義及範圍內的所有變化由此欲涵蓋在內。

**【符號說明】**

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)

用於得到沉澱的碳酸鈣的方法

Process for obtaining precipitated calcium carbonate

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於產生沉澱的碳酸鈣且尤其具有較高重量百分比之文石晶體多形物之沉澱的碳酸鈣產物的方法。

## 【先前技術】

【0002】 近年來，碳酸鈣已在許多領域中得到廣泛使用。舉例而言，碳酸鈣為紙張、塑膠、油漆及塗料行業中最廣泛使用的礦物質之一，其用作填料且因其色彩為白色而用作塗佈顏料。在造紙業中，碳酸鈣因其高亮度、不透明度及光澤而有價值，且通常用作填料以製造光亮的不透明紙張。此外，碳酸鈣在油漆中常用作增效劑，且亦在黏著劑及密封劑中用作填料。高等級碳酸鈣亦已在醫藥調配中得到使用。

【0003】 已知碳酸鈣以三種類型之晶體多形物的形式存在：方解石、文石及六方方解石。方解石為最常見的晶體多形物，其被視為碳酸鈣之最穩定晶體形式。文石較為少見，其具有離散或叢集之針狀斜方晶晶體結構。六方方解石為最罕見的碳酸鈣多形物，且一般不穩定。

【0004】 在此三種形式中，文石因其提供增強之紙張鬆厚度 (paper bulk) 及不透明度的針形晶體結構而尤其適用於許多應用，諸如無機填料或紙面塗料。因此，對具有顯著文石晶體含量之碳酸鈣的需要已有實質性增加。

【0005】 一般而言，一種商業上產生碳酸鈣之方式為藉由鍛燒過粗碳酸鈣而得到生石灰。接著添加水以產生氫氧化鈣之水性懸浮液（「石灰乳」），且向此漿液中再引入二氧化碳以使碳酸鈣沉澱。此方法之產物稱為沉澱的碳酸鈣（「PCC」）。所得碳酸鈣水性懸浮液或漿液可按原樣使用或經進一步處理（亦即脫水、研磨等）以形成乾產物。視所使用之確切反應條件而定，沉澱反應能夠產生三種多形物（方解石、文石及六方方解石）中之每一者。

【0006】 用於產生具有較高文石晶體含量之 PCC 產物的先前技術方法一般採取許多途徑。在第一種途徑中，已開發出在碳酸化期間使用諸如銦鹽之添加劑來促進文石晶體產生，從而形成 PCC 的方法。舉例而言，GB 2145074A 揭示一種藉由在碳酸化期間添加氯化銦（ $\text{SrCl}_2$ ）以充當形成文石晶體之試劑來產生沉澱的文石碳酸鈣的方法。

【0007】 使用銦化合物作為碳酸化過程之添加劑以供製備 PCC 亦揭示於以下日本專利公開案之 PCC 生產方法中：JP63260815、JP59223225、JP5116936 及 JP1018911。

【0008】 在第二種途徑中，方法已利用文石種晶（seed crystal）來增加文石晶體形成。舉例而言，GB 941900A 教示一種藉由在碳酸化期間引入碳酸鈉溶液來產生文石碳酸鈣的方法。該參考文獻表明，向所揭示之方法中添加文石種晶可加速文石晶體的產生。

【0009】 上文所論述之生產方法已顯示或多或少地增加 PCC 產物之總文石晶體含量。然而，此等方法一般不能產生總文石含量大於 60% 之 PCC。

【0010】 因此，需要一種用於產生含有較高量之文石多形物之沉澱的

## 發明摘要

※ 申請案號：103113190(由100110017分割)

※ 申請日：100/03/24

※IPC 分類：C01F 11/18 (2006.01)

**【發明名稱】(中文/英文)**

用於得到沉澱的碳酸鈣的方法

Process for obtaining precipitated calcium carbonate

**【中文】**

本發明提供一種用於製備沉澱的碳酸鈣產物的方法。該方法包含以下步驟：藉由在碳酸化之前或碳酸化期間以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之莫耳數計，0.005 至 0.030 莫耳呈  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  形式之 Sr 存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  懸浮液碳酸化來製備沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液；藉由在以乾重計 0.5% 至 5% 沉澱的碳酸鈣晶種存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液碳酸化來形成沉澱的碳酸鈣產物之水性懸浮液，其中沉澱的碳酸鈣晶種之 D50 小於沉澱的碳酸鈣產物之 D50，且沉澱的碳酸鈣晶種之文石多形物含量大於或等於沉澱的碳酸鈣產物之文石多形物含量。

**【英文】**

The present invention provides a process for preparing a precipitated calcium carbonate product. The process comprises the steps of preparing an aqueous suspension of precipitated calcium carbonate seeds by carbonating a suspension of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the presence of 0.005 to 0.030 moles of Sr, in the form of  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , based upon moles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  prior to or during carbonation; forming an aqueous suspension of a precipitated calcium carbonate product by carbonating a slurry of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the presence of 0.5 to 5 % by dry weight of the precipitated calcium carbonate seeds, wherein the precipitated calcium carbonate seeds have a D50 that is



less than the D50 of the precipitated calcium carbonate product and the precipitated calcium carbonate seeds have an aragonitic polymorph content greater than or equal to the precipitated calcium carbonate product.

## 申請專利範圍

1.一種沉澱的碳酸鈣產物的用途，該沉澱的碳酸鈣產物係由包含以下步驟的方法所產生：

(a) 藉由在每莫耳  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0.005 至 0.030 莫耳呈  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  形式之 Sr 存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  懸浮液碳酸化來製備沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液；及

(b) 藉由在以乾重計 0.5% 至 5% 該等沉澱的碳酸鈣晶種存在下使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液碳酸化來形成沉澱的碳酸鈣產物之水性懸浮液，

其中該等沉澱的碳酸鈣晶種之 D50 小於該沉澱的碳酸鈣產物之 D50，且該等沉澱的碳酸鈣晶種之文石多形物含量大於或等於該沉澱的碳酸鈣產物之文石多形物含量，

其係用於製造食品，

其中步驟 (b) 中得到之該沉澱的碳酸鈣產物含有以乾重計大於 60% 之文石多形物含量。

2.如申請專利範圍第 1 項之用途，其中步驟 (a) 中之該  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  懸浮液係在每莫耳  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0.01 至 0.02 莫耳之 Sr 存在下碳酸化。

3.如申請專利範圍第 1 項之用途，其中步驟 (a) 中之該  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  係藉由添加包含 SrO 之礦物質而就地形成。

4.如申請專利範圍第 3 項之用途，其中該包含 SrO 之礦物質係藉由煅燒包含  $\text{SrCO}_3$  之礦物質而得到。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其進一步包含以下步驟：對步驟 (a) 中製備之該等沉澱的碳酸鈣晶種進行脫水、分散或研磨中之一或多者，以得到 D50 小於或等於 0.1 至 0.3  $\mu\text{m}$  且 BET SSA 為 10 至 30  $\text{m}^2/\text{g}$  之沉澱的碳酸鈣晶種之水性懸浮液。

6.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中步驟 (a) 中

形成之沉澱的碳酸鈣晶種之水溶液具有以乾重計大於 85%之文石多形物含量。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中步驟 (a) 中形成之沉澱的碳酸鈣晶種之水溶液具有以乾重計大於 90%之文石多形物含量。

8.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中步驟 (a) 中形成之沉澱的碳酸鈣晶種之水溶液具有以乾重計大於 95%之文石多形物含量。

9.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中該等沉澱的碳酸鈣晶種係在碳酸化之前添加至步驟 (b) 中之該  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  漿液中。

10.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其進一步包含以下步驟：對步驟 (b) 中得到之該沉澱的碳酸鈣產物進行脫水、分散或研磨中之一或多者，以得到 D50 為 0.35 至 0.4 微米且 BET SSA 為 8 至 20  $\text{m}^2/\text{g}$  之沉澱的碳酸鈣產物。

11.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中步驟 (b) 中得到之該沉澱的碳酸鈣產物具有 0.2 至 15 莫耳/乾公噸之總鋁量。

12.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中步驟 (b) 中得到之該沉澱的碳酸鈣產物具有 1 至 5 莫耳/乾公噸之總鋁量。

13.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中步驟 (b) 中得到之該沉澱的碳酸鈣產物含有以乾重計大於 70%之文石多形物含量。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 無 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無