



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480004910.1

[43] 公开日 2006年3月29日

[11] 公开号 CN 1753836A

[22] 申请日 2004.2.26

[21] 申请号 200480004910.1

[30] 优先权

[32] 2003.2.27 [33] JP [31] 50311/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/002268 2004.2.26

[87] 国际公布 WO2004/076352 日 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.23

[71] 申请人 奥多摩工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 牧野宪志朗 山下一夫

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 樊卫民 郭国清

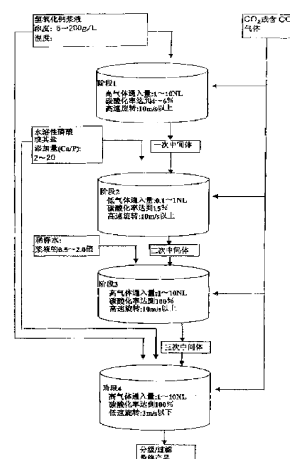
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

球状碳酸钙及其制造方法

[57] 摘要

通过向含有氢氧化钙的水性悬浊液中通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体反应而制造球状碳酸钙时，在反应开始后，当碳酸化率达到2~10%时，向反应液中添加水溶性磷酸或其水溶性盐的水溶液或悬浊液，以1.0NL以下的低气体通入量进一步进行反应(工序(a))，接着，向反应液中添加含有氢氧化钙的水性悬浊液和水溶性磷酸或其水溶性盐的水溶液或悬浊液，导入二氧化碳气体或者含二氧化碳气体使其反应，制造平均粒径10μm以上的球状碳酸钙。该制造工序中，从反应开始后直到工序(a)结束时都在高速旋转下进行。由此，可以提供白度高、摩擦系数小、比较接近正球形，平均粒径10μm以上的方解石型球状碳酸钙。



- 5 1. 一种通过向含有氢氧化钙的水性悬浊液中通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体反应而生成球状碳酸钙，其特征在于：其平均粒径在 $10\mu\text{m}$ 以上。
2. 权利要求 1 记载的球状碳酸钙，其特征在于：其结晶系为方解石型。
- 10 3. 一种通过向含有氢氧化钙的水性悬浊液中通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体反应而制造球状碳酸钙的方法，其特征在于，含有下述的工序：
在反应开始后，当碳酸化率达到 $2\sim 10\%$ 时，向反应液中添加水溶性磷酸或其水溶性盐的水溶液或悬浊液，以低气体通入量进一步进行反应的工序 (a)，和
15 在前述工序 (a) 后，向反应液中添加含有氢氧化钙的水性悬浊液和水溶性磷酸或其水溶性盐的水溶液或悬浊液，导入二氧化碳气体或者含二氧化碳气体使其反应，生成球状碳酸钙的工序 (b)，且从反应开始后直到工序 (a) 结束时都在高速旋转下进行。
- 20 4. 权利要求 3 记载的制造方法，其特征在于：前述工序 (a) 中的气体通入量为，以每 1kg 氢氧化钙的 100 体积%二氧化碳气体量计算，在 $0.1\sim 1.0\text{NL/分钟}$ 的范围内。
- 25 5. 权利要求 3 或 4 记载制造方法，其特征在于：在前述工序 (a) 中，当碳酸化率达到 $10\sim 30\%$ 时，向反应液中投入稀释水，以高气体通入量完成反应后，进行工序 (b)。
- 30 6. 权利要求 3~5 中任一项记载的制造方法，其特征在于：前述工序 (a) 和 (b) 在 pH 为 $8\sim 13$ 的碱性范围内进行。

7. 权利要求 3~6 中任一项记载的制造方法，其特征在于：在前述工序（a）中，水溶性磷酸或其水溶性盐的添加量以钙和磷的摩尔比（Ca/P）计，在 2~20 的范围内。

5

8. 通过权利要求 3~7 中任一项记载的制造方法制造的球状碳酸钙。

9. 权利要求 1、2、8 中任一项记载的球状碳酸钙作为颜料的用途。

10

10. 权利要求 1、2、8 中任一项记载的球状碳酸钙作为化妆品的用途。

11. 权利要求 1、2、8 中任一项记载的球状碳酸钙作为填料的用途。

15

球状碳酸钙及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及方解石型球状碳酸钙及其制造方法。

背景技术

10 碳酸钙广泛地用于橡胶、塑料、涂料、纸、化妆品等填充剂或颜料中。特别是球状碳酸钙的填充性、分散性和润滑性优良，其可应用于造纸用的无光铜版纸（*matt coated paper*），在其它领域中可应用于化妆品等。目前，作为用于这些用途中的球状碳酸钙，为了得到较高的白度、光泽和分散性，需要粒径小（例如几 μm 以下）的碳酸钙，近年来，伴随着使用碳酸钙的产品的多功能化，需要粒径大的颜料。
15 例如，在造纸的领域中，作为光泽度低的消光铜版纸的用途，使用平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以上的颜料。此外，化妆品也使用不会进入毛孔而具有特定的触感的颜料。

20 作为球状碳酸钙的制造方法，现已提出了如下的各种方案：使氯化钙水溶液与碳酸钠水溶液反应的方法；水溶性钙盐和碳酸盐在钙以外的 2 价阳离子存在下进行水溶液反应的方法；使用磷酸化合物使氯化钙和碳酸氢盐反应，制造球霰石型的球状碳酸钙的方法等。关于使用磷酸化合物的方法，记载在例如特开平 6-16417 号公报中。

25 进而还提出了一种向氢氧化钙浆液中通入二氧化碳系气体，在生成碳酸钙时使用添加物制造球状碳酸钙的方法。例如在特开平 4-4247 号公报中记载了，在添加了一定量多磷酸盐的浓度为 15~20% 的氢氧化钙浆液中，导入二氧化碳，制造平均粒径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的球状沉降方解石的方法。此外，在特公平 7-33433 号公报中记载了，当氢氧化钙
30 浆液和二氧化碳反应时，当反应液达到一定的导电率时添加磷的含氧

酸盐或不饱和羧酸的聚合物或共聚物的盐使其反应而得到反应液，当氢氧化钙浆液和二氧化碳反应至达到一定的导电率时的反应液与上述的反应液混合，制造平均粒径为 $0.1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的方解石型球状碳酸钙的方法。

5

但是通过这些现有的球状碳酸钙的制造方法得到的球状碳酸钙的平均粒径均为 $10\ \mu\text{m}$ 以下，不能用于制造上述平均粒径较大的球状碳酸钙。另外，在特开平 11-79740 号公报中，还提出了一种通过对向氢氧化钙浆液中导入二氧化碳系气体生成的碳酸钙进行喷雾干燥，以制造比表面积较大的球状碳酸钙二次粒子的方法，通过该方法得到的球状碳酸钙是平均粒径为 $45\sim 75\ \mu\text{m}$ 的二次粒子。

10

因此，本发明旨在提供一种平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以上的方解石型球状碳酸钙，作为该方解石型球状碳酸钙的粉末性能，其白度高，摩擦系数小，比较接近正球形。此外，本发明还旨在提供这种球状碳酸钙在各种用途中的应用。

15

发明内容

为了实现上述的目的，本发明者们对向氢氧化钙悬浊液中通入含二氧化碳气体进行碳酸化时的反应条件以及添加物及其添加条件进行了积极的研究，结果发现，当碳酸化达到 $2\sim 10\%$ 附近时，添加水溶性磷酸或其盐类，以较低的气体通入量反应后，再添加氢氧化钙悬浊液和水溶性磷酸或其盐类反应，由此生成的种晶生长，而不会形成微小颗粒的凝聚物，从而可以得到一种平均粒径较大且其物性不逊于通过现有工艺得到的球状碳酸钙的方解石型球状碳酸钙。

20

25

即，本发明的方解石型球状碳酸钙是由含有氢氧化钙的水性悬浊液与二氧化碳气体反应生成的轻质碳酸钙，是一种平均粒径为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 的方解石型球状碳酸钙。

30

此外本发明的方解石型球状碳酸钙的制造方法为，通过向含有氢氧化钙的水性悬浊液中通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体反应而制造球状碳酸钙的方法，其特征在于包含下述的工序：在反应开始后，当碳酸化率达到 2~10% 时，向反应液中添加水溶性磷酸或其水溶性盐的水溶液或悬浊液，以较低的气体通入量进一步进行反应的工序（a）和，前述工序（a）后，向反应液中添加含有氢氧化钙的水性悬浊液和水溶性磷酸或其水溶性盐（以下将其一并统称为磷酸化合物）的水溶液或悬浊液，导入二氧化碳气体或者含二氧化碳气体使其反应，生成球状碳酸钙的工序（b）。

10

本发明中，当气体通入量以每 1kg 氢氧化钙的 100 体积% 二氧化碳气体量进行换算时，在 1.0NL 以下时称为“低气体通入量”，超过 1.0NL 时称为“高气体通入量”。

15

作为在本发明中添加磷酸化合物的时机的碳酸化率 2~10% 附近，是在反应开始后，下降的导电率的最小值（一次下降的最小值），在该时刻以后仍继续进行反应，则形成微小颗粒的凝聚物，阻碍球状碳酸钙的生成。因此，碳酸化率达到 2~10% 附近，优选 4~6% 时，在添加磷酸化合物的同时，通过在低气体通入量、高速旋转的条件下进行该工序（a），可以防止形成微小颗粒的凝聚物。

20

“高速旋转”是指，搅拌进行反应时的搅拌速度为高速，具体地说，反应装置中的搅拌浆的旋转速度在 10m/秒以上，优选在 12m/秒以上。

25

本发明的碳酸钙的制造方法更优选在工序（a）中，当碳酸化率达到 10~30% 时，向反应液中投入稀释水，以高气体通入量完成反应后，进行工序（b）。通过投入稀释水，使生成的颗粒分散于体系内，可以抑制局部反应，能够促进正球形颗粒的形成。此外，可以防止由于温度上升引起的反应速度降低。

30

本发明还包含：通过上述制造方法得到的方解石型球状碳酸钙在化妆品方面的应用，以及在造纸用涂布液方面的应用。

5 附图说明

图 1 为表示本发明的球状碳酸钙的制造方法的一个实施方式的示意图。

具体实施方式

10 下面对本发明的方解石型球状碳酸钙及其制造方法进行更详细的说明。

1. 原料的配制

15 本发明的制造方法中使用的含氢氧化钙水性悬浊液（以下也称为氢氧化钙浆液）通过混合消石灰和水而配制，也可以通过用水湿式消化生石灰（氧化钙）而配制。湿式消化优选在 Ca 浓度为 50~260g/L，优选 60~200g/L，温度为 20~100℃，优选 40~100℃，在消化器中的平均滞留时间为 60 分钟以内，优选 3~30 分钟的消化条件下，用连续湿式型消化器进行。

20

消化用的水通常为自来水、工业用水、地下水、井水、通过在后续的碳酸化工序中生成的碳酸钙水性浆液的分离脱水处理而得到的分离水，或者经过过滤处理得到的过滤水。

25 2. 碳酸化反应

在按照上述配制的氢氧化钙浆液中通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体使其反应，生成碳酸钙。该碳酸化反应包含生成种晶的工序和使结晶生长的工序，优选多步地进行。具体地说，例如图 1 所示，1) 首先，根据需要调整氢氧化钙浓度后，向氢氧化钙浆液中通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体，使其反应直至反应溶液的碳酸化率达到 2~

30

10%附近, 优选 4~6%附近 (阶段 1)。2) 添加水溶性磷酸类或其水溶性盐的水溶液或悬浊液, 以低气体通入量继续进行碳酸化 (阶段 2)。3) 当碳酸化率达到 15%附近 (10~30%) 时, 向反应液中投入稀释水, 以高气体通入量进行反应, 完成反应 (阶段 3)。该 1)~3) 的阶段为种晶生成工序, 该工序在高速旋转下进行。然后, 4) 在种晶生成工序中得到的碳酸钙中, 进一步加入氢氧化钙浆液和水溶性磷酸类或其水溶性盐的水溶液或悬浊液, 在通入二氧化碳气体或含二氧化碳气体的同时进行碳酸化, 使结晶生长 (阶段 4)。

10 反应的各阶段可以在常压或加压下进行。

反应起始温度优选为 0~100℃, 更优选为 5~50℃。各阶段中的反应温度与压力条件等有关, 其优选的范围也会变化, 一般在 5~260℃的范围内。越是高温、高压, 颗粒形成的速度具有增大的倾向, 此外, 若搅拌速度增大, 颗粒形成的速度增大, 但是其成为引起颗粒形状的偏差的主要因素。因此, 为了得到颗粒形状均匀的碳酸钙, 优选在 0~100℃的温度下反应。

20 碳酸化反应中的反应液的氢氧化钙的浓度优选为 50~200g/L, 更优选为 50~150g/L。若碳酸钙的量过少, 浓度过低, 则生产性降低。此外若过多, 浓度过高, 则水溶性磷酸类或其水溶液或水悬浊液的分散性不良, 容易引起局部反应。因此通过磷灰石不能实现均匀的表面修复, 容易生成碳酸钙和磷灰石的混合物, 故而不优选。

25 此外, 反应液的 pH 值优选在反应各阶段中处于碱性的区域中。具体地说, 在 pH8~13 的范围内, 优选 pH9~11 的范围内。若该 pH 值过低, 则生成磷酸氢钙二水合物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等磷灰石以外的磷酸钙, 不能得到粒径和物性均匀的球状碳酸钙。此外若 pH 值过高则反应后的悬浊液的 pH 值变高, 然后可能会产生物性变化和影响产品, 故而不优选。

30

5 二氧化碳气体或含二氧化碳气体的通入量在反应的各阶段中变化。在最初的阶段（阶段 1）中为比较高的通入量。具体地说，使每 1kg 氢氧化钙的 100 体积%二氧化碳气体量在 0.1~10NL/分钟的范围

10 内。由此在反应初期可以高效率地生成微小颗粒。在添加水溶性磷酸类或其水溶性盐（阶段 2）后，变为低气体通入量。具体地说，使每 1kg 氢氧化钙的 100 体积%二氧化碳气体量在 0.1~1.0NL/分钟的范围

15 内。

10 水溶液磷酸或其水溶性盐是为了在碳酸钙的整个表面上形成磷灰石覆盖层而添加的，在阶段 1 的反应中当碳酸化率达到 2~10%，优选 4~6% 时添加。当添加时间较早时，例如当和反应同时添加时，以及当碳酸化率超过 10% 时，任何一种情况下都不能生成平均粒径较大的

15 碳酸钙。作为水溶性磷酸，可以列举例如正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、多磷酸等，作为其水溶性盐，可以列举例如 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4$ 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 等。其可以使用 1 种，也可以组合 2 种以上使用。

20 这些水溶性磷酸或其水溶性盐优选以水溶液或水悬浊液的形式添加。重要的是，采用对于在碳酸钙的整个表面上形成磷灰石覆盖层来说是足够且适当的浓度的添加量。具体地说，轻质碳酸钙和水溶性磷酸化合物的 Ca/P（摩尔比）选择 2~20，优选 10~20 的范围。若远小于该比例，则生成轻质碳酸钙和磷灰石的混合物，此外若过大则轻质

25 碳酸钙的整个表面上的磷灰石覆盖层的形成变得不充分，故而不优选。

25 在添加水溶性磷酸类或其水溶性盐后，如上所述使二氧化碳气体或含二氧化碳气体的通入量达到低气体通入量条件，在高度转动下进行反应（阶段 2 的反应）。具体地说，使搅拌浆的转动速度为 10m/秒

30 以上，优选 12m/秒以上使其反应。如此在高速旋转下进行种晶生成工序，同时控制各阶段的气体量，由此可以抑制微小颗粒的凝聚，在其

后的阶段中生长正球形的颗粒的结晶。

可以在该阶段 2 的条件下完成反应（碳酸化率达到 100%），优选在阶段 2 中当碳酸化率达到 15%（10~30%）左右时投入稀释水，进行阶段 3 的反应。阶段 3 中，使气体通入量达到高气体通入量的条件，在高速旋转下反应。具体地说，气体通入量与阶段 1 同样或在其之上，旋转速度与阶段 1 同样。

通过如此在反应完成之前投入稀释水，在防止由于温度上升引起的反应速度降低的同时，可以使生成的颗粒分散于体系内，可以抑制局部反应。稀释水的投入量没有特别的限定，优选为反应液浓度的 1/2 左右，相对于反应开始前加入的氢氧化钙水性浆液的量（体积），为 0.5~2.0 倍，优选在 0.8~1.3 倍左右。

3. 结晶生长工序

上述生成种晶的碳酸化工序 1) ~3) 完成后，进一步添加氢氧化钙浆液和水溶性磷酸盐类或其水溶性盐的水溶液，在常压或加压下，在 0~100℃ 的温度下继续进行碳酸化，使结晶生长。

在结晶生长工序中使用的氢氧化钙浆液可以继续使用在种晶生成工序中调整的浆液。此外，在该碳酸化工序中使用的氢氧化钙浆液的浓度和水溶性磷酸或其水溶性盐的添加量与种晶生成工序中的浓度、添加量相同。但是在该阶段中优选搅拌速度较慢。在速度增加时，生成速度增加，生成的球状颗粒表面具有歪曲的倾向，故而不优选。具体地说，搅拌浆的圆周速度优选为结晶生成工序的几分之一左右。

通过用振动筛等的筛过滤碳酸化反应后的反应浆液，可以得到本发明的球状碳酸钙。这时，优选在用筛过滤之前，使用液体旋流器进行分级。通过用液体旋流器分级，可以防止筛的堵塞和细微颗粒的混入。

4. 用途

如此制造的本发明的球状碳酸钙为平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以上的方解石型碳酸钙，可以用于颜料、填料、化妆品等公知的碳酸钙的用途中，特别是可以用于要求比较大粒径的碳酸钙的用途中。具体地说，可以适用于造纸、特别是铜版纸的涂布用颜料、化妆品、塑料和薄膜·橡胶等的填料。本发明的球状碳酸钙由于是巨型颗粒，因此体积密度高、白度优良。

10 实施例

下面通过实施例进一步说明本发明，但是本发明不受到这些实施例的限制。

另外，在下述实施例中，二氧化碳或含二氧化碳气体的通入量以换算为 20°C 状态的 100% 二氧化碳气体的量表示。此外碳酸钙的粒径（中值径（ μm ））是通过激光衍射/散射式粒度分布测定装置（LA-920：堀场制作所公司制造）测定的值。

1. 球状碳酸钙的制造

20 <实施例 1>

在 1000L 的水（导电率 0.05mS/cm ）中，加入 86g 生石灰，得到 105g/L 的浓度的氢氧化钙水性浆液（消石灰乳液）。然后，将该浆液调整为浓度 100g/L 、 20°C 后，加入 150L 到半分批次反应器中，以 13m/s 的圆周速度一边混合，一边以相对于每 1kg 氢氧化钙，用 100 体积% 二氧化碳换算为 3NL/min 的比例，通入二氧化碳浓度为 30 体积% 的气体，当反应液的碳酸化率到达 4% 或其附近时，第一次停止反应，得到一次反应中间体（阶段 1）。

在上述一次反应中间体中，把相对于 100 重量份该氢氧化钙换算量为 1.5 重量份的六偏磷酸钠制成固态成分浓度为 2% 的水溶液并添加

混合，然后以 13m/s 的圆周速度一边混合，一边以相对于每 1kg 氢氧化钙，用 100 体积%二氧化碳换算为 0.3NL/min 的比例，通入二氧化碳浓度为 30 体积%的气体，当反应液的碳酸化率达到 15%或其附近时，第二次停止反应，第二次得到反应中间体（阶段 2）。

5

向二次反应中间体中，投入 150L 20℃的水稀释二次反应中间体后，接着以 13m/s 的圆周速度一边混合，一边以相对于每 1kg 氢氧化钙，用 100 体积%二氧化碳换算为 3.6NL/min 的比例，通入二氧化碳浓度为 80 体积%的气体，完成反应，第三次得到反应中间体（阶段 3）。

10

将 150L 上述三次反应中间体、150L 氢氧化钙水性浆液（浓度 50g/L）和相对于 100 重量份该氢氧化钙换算量为 1.0 重量份的六偏磷酸钠制成的固态成分浓度为 2%的水溶液，加入到半分批式反应器中，调整至 20℃以后，以 2.6m/s 的圆周速度一边混合，一边以相对于每 1kg 氢氧化钙，用 100 体积%二氧化碳换算为 3NL/min 的比例，通入二氧化碳浓度为 30 体积%的气体，完成反应（阶段 4）。

15

如此得到的球状碳酸钙的水性浆液用压滤器过滤后脱水，得到固态成分浓度为 40 重量%的脱水滤饼，在干燥机中干燥后，通过进行粉碎处理得到粉末。该粉末是平均粒径为 13.0 μm 的球状颗粒，根据 X 射线衍射分析的结果确认是方解石。

20

<实施例 2>

与实施例 1 同样地得到三次反应中间体。将 210L 上述三次反应中间体、90L 氢氧化钙水性浆液（浓度 50g/L）和相对于 100 重量份该氢氧化钙换算量为 1.0 重量份的六偏磷酸钠制成的固态成分浓度为 2%的水溶液，加入到半分批式反应器中，其它条件和实施例 1 同样，制造碳酸钙。

25

如此得到的球状碳酸钙为平均粒径 11.5 μm 的球状颗粒，根据 X

30

射线衍射分析的结果确认是方解石。

<实施例 3>

5 与实施例 1 同样地得到三次反应中间体。将 90L 该三次反应中间体，210L 氢氧化钙水性浆液（浓度 50g/L）和相对于 100 重量份该氢氧化钙换算量为 1.0 重量份的六偏磷酸钠制成的固态成分浓度为 2% 的水溶液，并加入到半分批式反应器中，其它条件和实施例 1 同样，制造碳酸钙。

10 如此得到的球状碳酸钙为平均粒径 $16.3\ \mu\text{m}$ 的球状颗粒，根据 X 射线衍射分析的结果确认是方解石。

<比较例 1>（不含结晶生长工序）

15 在与实施例 1 同样地得到三次反应中间体时结束反应，回收生成的球状碳酸钙。

如此得到的球状碳酸钙为平均粒径 $7.8\ \mu\text{m}$ 的球状颗粒，根据 X 射线衍射分析的结果确认是方解石。

20 <比较例 2>（在阶段 1 中添加磷酸化合物）

25 将与实施例 1 同样的 150L 氢氧化钙水性浆液（浓度 100g/L，20℃）加入半分批式反应器中，把相对于 100 重量份氢氧化钙换算量为 1.5 重量份的六偏磷酸钠制成的固态成分浓度为 2% 的水溶液后混合添加，然后以 13m/s 的圆周速度一边混合，一边以相对于每 1kg 氢氧化钙，用 100 体积%二氧化碳换算为 0.3NL/min 的比例，通入二氧化碳浓度为 30 体积%的气体，当碳酸化率达到 15% 或其附近时停止反应，得到一次反应中间体。

30 投入 150L 20℃ 的水稀释一次反应中间体后，接着以 13m/s 的圆周速度一边混合，一边以相对于每 1kg 氢氧化钙，用 100 体积%二氧化

碳换算为 3.6NL/min 的比例，通入二氧化碳浓度为 80 体积%的气体，完成反应，回收生成的球状碳酸钙。

5 如此得到的球状碳酸钙为平均粒径 $4.7\mu\text{m}$ 的球状颗粒，根据 X 射线衍射分析的结果确认是方解石。

<比较例 3>（当碳酸化率为 12%时添加磷酸化合物）

10 在实施例 1 的阶段 1 中，当反应达到碳酸化率为 12%后，第一次停止反应，得到一次反应中间体。然后，与实施例 1 的阶段 2、阶段 3 同样地进行反应，回收生成的球状碳酸钙。

如此得到的球状碳酸钙为平均粒径 $5.6\mu\text{m}$ 的细微颗粒的凝聚物。

<比较例 4>（以高气体通入量实施磷酸化合物添加后的阶段 2）

15 除了将实施例 1 的阶段 2 中的气体通入量变为 1.7NL/分钟的高气体通入量以外，与实施例 1 同样地进行阶段 1~阶段 3 的反应，回收生成的球状碳酸钙。

如此得到的球状碳酸钙为平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ 的细微颗粒的凝聚物。

20

<比较例 5>（在低速旋转的条件下实施磷酸化合物添加后的阶段 2）

除了将实施例 1 的阶段 2 中的搅拌浆的转数变为 7.8m/s 的低旋转条件以外，与实施例同样地进行阶段 1~阶段 3 的反应，回收生成的球状碳酸钙。

25

如此得到的球状碳酸钙为细微颗粒凝聚物和球状颗粒的混合物，其平均粒径为 $4.7\mu\text{m}$ 。

30 实施例 1 和比较例 1~5 的反应条件以及得到的碳酸钙的平均粒径汇总显示于表 1 中。

表 1

	种晶生成工序			结晶生长工 序	平均 粒径 (μm)
	阶段 1	阶段 2	阶段 3	阶段 4	
	气体量(NL) 圆周速度(m/s)	气体量(NL) 圆周速度(m/s)	气体量(NL) 圆周速度(m/s)	气体量(NL) 圆周速度(m/s)	
实施例 1	3 13	0.3 13	3.6 13	3 2.6	13.0
比较例 1	同上	同上	同上	无	7.8
比较例 2	初期添加磷酸化合物 0.3 1.3		同上	无	4.7
比较例 3	与实施例 1 相同	当碳酸化率达 到 12% 时添加 磷酸化合物	同上	无	5.6
比较例 4	同上	1.7NL 13m/s	同上	无	4.8
比较例 5	同上	0.3NL 7.8m/s	同上	无	4.7

从表 1 显示的结果可知，在不设置结晶生长工序的情况下，不能得到平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以上的碳酸钙。此外通过比较例 1 和比较例 2~5 的比较可知，在结晶生成工序中，当在初期添加磷酸化合物时、当碳酸化率为 12% 时添加磷酸化合物时、以及磷酸化合物添加后的反应在高气体通入量或低速旋转下进行，在上述任一种情况下都不能生成较大的种晶。

10 2. 碳酸钙的评价

根据 J.TAPPI 纸浆试验方法 No.30-79，如下测定实施例 1~3 和比较例 1 中得到的碳酸钙粉末的动摩擦系数 (μm)。在样本台上粘贴双面胶带，在其表面上放一定量 ($18\sim 20\text{g/m}^2$) 的粉末，用东洋精机制作所制造的ストログラフ R 型进行测定。结果如表 2 所示。

15

3. 造纸用涂布液的配制和涂料纸的制造

使用在实施例 1~3 和比较例 1 中得到的碳酸钙的干燥粉末，与水

和分散剂（1%的 CaCO_3 ）混合，使其固态成分浓度达到约 68%，配制碳酸钙浆液。

5 将如上配制的碳酸钙浆液制成涂布液，在优质纸（基重 81g/m^2 ）的一面上用手涂棒（ロットバー）涂布，使涂布量达到约 22g/m^2 ，干燥制造涂料纸。

这些涂料纸的物性按如下方法进行测定。结果如表 2 所示。

白纸光泽度：根据 JIS P8142 进行测定。

10 油墨接受性：根据 JAPAN TAPPI No.46 进行测定。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
LA-920(μm)	13.0	11.5	16.3	7.8
白纸光泽度(%)	6.1	6.4	5.8	6.5
油墨接受性(%)	15.2	14.2	15.3	14.2

15 由表 2 的结果可知，通过本发明可以得到粒径较大、白纸光泽度优良的球状碳酸钙。使用该碳酸钙的涂料纸具有与使用现有的粒径较小的球状碳酸钙的涂料纸同等的白度，油墨接受性也良好。

工业实用性

20 通过本发明，可以提供稳定的结晶形态的方解石型、且平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以上的球状碳酸钙。此外，通过本发明，还可以选择性地生成平均粒径最大为 $20\mu\text{m}$ ，最小为 $11\mu\text{m}$ 的球状颗粒。

25 进而通过将本发明的方解石型球状碳酸钙用于涂布用颜料，可以提供能够充分满足白度较高、白纸光泽度低的铜版纸的特性的纸材。此外，本发明的方解石型球状碳酸钙具有与平均粒径较小的碳酸钙基本同等的动摩擦系数（ μm ），且具有不会进入毛孔的粒径，作为影响触感等异物感的化妆品也是有效的。

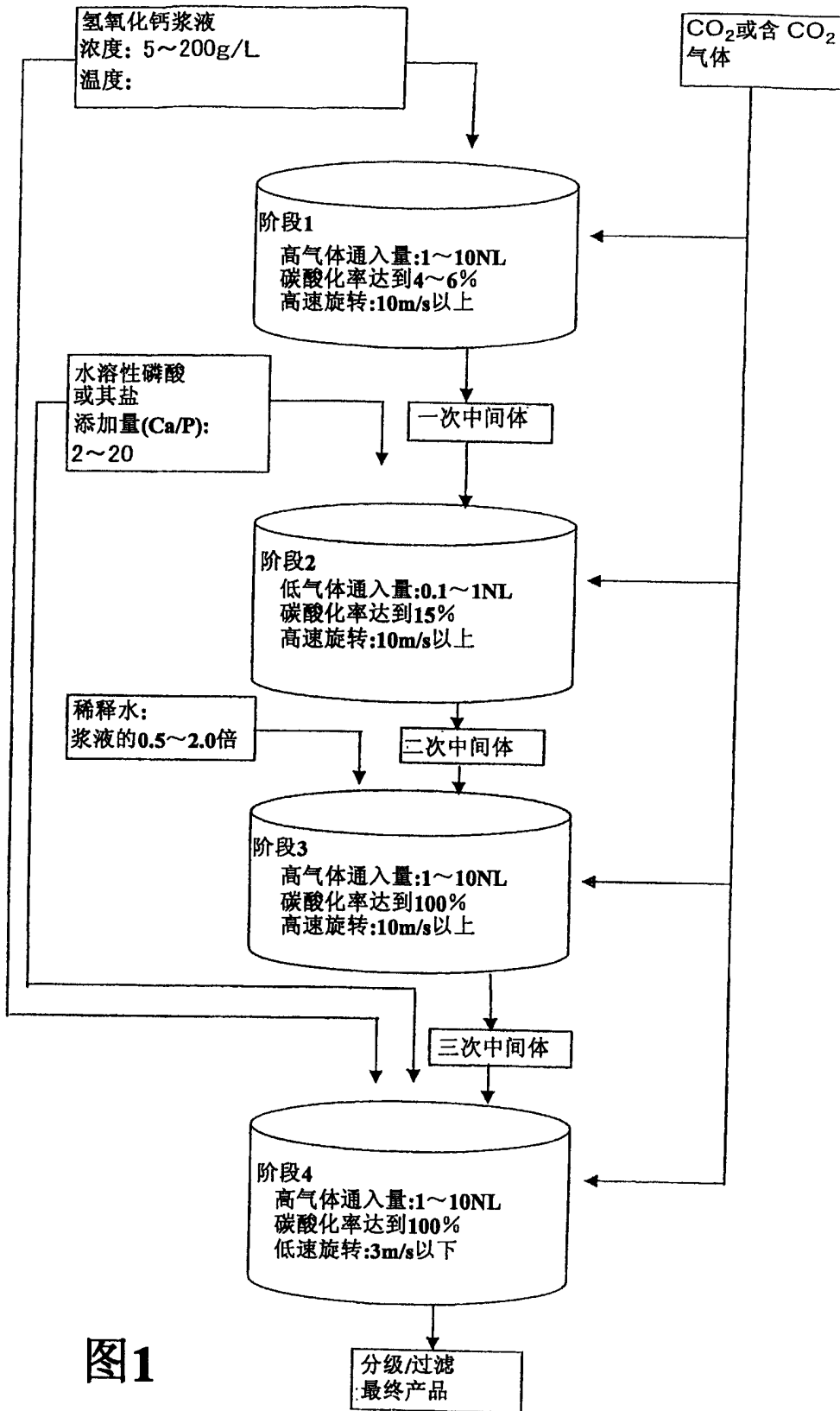


图1