

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-509704

(P2006-509704A)

(43) 公表日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1F 11/18 (2006.01)	CO1F 11/18	G 4G076
CO9C 1/02 (2006.01)	CO9C 1/02	4J037
CO9C 3/04 (2006.01)	CO9C 3/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-557985 (P2004-557985)	(71) 出願人	505219934
(86) (22) 出願日	平成15年12月4日 (2003.12.4)		ゾルファイ ケミカルズ ゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成17年7月11日 (2005.7.11)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/013663		ドイツ連邦共和国 ハノーヴァー ハンス
(87) 国際公開番号	W02004/052784		ーバックラーーアレー 20
(87) 国際公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102 57 696.3		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成14年12月11日 (2002.12.11)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超乾燥炭酸カルシウム

(57) 【要約】

本発明は、超乾燥炭酸カルシウム粒子、炭酸カルシウム粒子の乾燥方法、および前記炭酸カルシウムの使用に関する。本発明によれば、炭酸カルシウム粒子は、マイクロ波によって乾燥される。乾燥工程は、連続的なバンド式装置、箱型装置、または回転管装置中で実施することができる。炭酸カルシウム粒子は、0～0.1%のH₂Oの乾燥度で製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0 ~ 0.1 % H₂O の乾燥度を有する超乾燥炭酸カルシウム。

【請求項 2】

炭酸カルシウム粒子を乾燥させるためにマイクロ波を使用する、超乾燥炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項 3】

0.1 ~ 3 % H₂O の残湿分量を有する炭酸カルシウム粒子を、マイクロ波と接触させる、請求項 2 に記載の超乾燥炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項 4】

沈殿または湿式粉碎によって得られた炭酸カルシウム - 懸濁液またはこれにより得られた > 80 % H₂O までの残湿分量を有する濾過ケーキを、マイクロ波を用いて乾燥させる、請求項 2 に記載の超乾燥炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項 5】

バンド式装置、箱型装置または回転管装置によって、マイクロ波 - 乾燥を実施する、請求項 2 に記載の超乾燥炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項 6】

減圧下または保護ガス下で、マイクロ波 - 乾燥を実施する、請求項 2 に記載の超乾燥炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項 7】

充填材料および接着剤中でのレオロジー調整助剤としての、請求項 2 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法によって製造された、超乾燥炭酸カルシウムの使用。

【請求項 8】

ポリウレタン充填材料、特に 1 - および 2 - 成分系充填材料中での、請求項 7 に記載の超乾燥炭酸カルシウムの使用。

【請求項 9】

シリコン充填材料中での、請求項 7 に記載の超乾燥炭酸カルシウムの使用。

【請求項 10】

改質化されたシリコン充填材料、特に MS - ポリマー充填材料中での、請求項 7 に記載の超乾燥炭酸カルシウムの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超乾燥炭酸カルシウムに関する。炭酸カルシウムは、水酸化カルシウム - 水性懸濁液と CO₂ または二酸化炭素含有ガスとの反応によってか、あるいは、天然の炭酸カルシウムの強力な粉碎によって製造される。この生成物は公知方法で脱水され、かつ乾燥される。

【0002】

炭酸カルシウムは、たとえば紙、繊維、充填材料、接着剤、ポリマー、印刷インキ、ゴム等の製造の際の使用が見出されている。顔料特性を有する機能性充填剤として使用されている。

【0003】

その良好な適用特性から、常に炭酸カルシウムの多様な使用が拡大している。したがって、炭酸カルシウムを製造するための工程技術は改良され、使用目的に応じて性質の異なる炭酸カルシウムが製造可能になった。これにより、たとえば粒子構造を変更することができる。同様に、湿性残分の乾燥条件を変更することによって、最終生成物に作用することが可能である。

【0004】

通常は、最初に濾過または遠心分離によって脱水をおこない、その後たとえばバンド乾燥器、旋回層乾燥器、粉碎乾燥器等を用いて乾燥させる。これら方法の欠点は、炭酸カ

10

20

30

40

50

ルシウムを最初に十分に乾燥させるが、しかしながら、冷却の間に周囲空気からさらに湿分を吸収することである。その微細性に依りて、あるいは、より正確にいえば比表面積にしたがって、これらの湿分量は3質量%までであってもよい。

【0005】

本発明の課題は、通常の方法で製造された炭酸カルシウムを、マイクロ波を用いての後処理により徹底的に乾燥させることにより、使用に適応させることである。

【0006】

本発明によれば、沈殿され、かつ、たとえばバンド乾燥器によって乾燥された、0.1~3%の残湿分量を有し、特別な場合には80%までの残湿分量を有する炭酸カルシウムは、マイクロ波を用いて後乾燥させる。

10

【0007】

マイクロ波は、種々の周波数を有する電磁波である。通常の周波数は915MHzおよび2.45GHzである。マイクロ波処理の際には、電磁波エネルギーから分子の動力エネルギーへの直接変換による熱を、たとえば湿性物自体中で生じさせる。

【0008】

電磁波エネルギーから熱エネルギーへの変換は、加熱されるべき材料の電磁気性に基いて生じる。マイクロ波で加熱または乾燥させることができるか、ならびに、どの程度までマイクロ波で加熱または乾燥させることができるかについては、その分子構造に依存するものである。極性分子、たとえば種々の電荷を有する分子、たとえば水は、マイクロ波を用いて良好に加熱させることができる。この極性分子は、マイクロ波の高周波数の交番電界によって周期的にシフトされ、その際、電磁波エネルギーは熱に変換される。したがって、それぞれの分子は熱に変換され、かつマイクロ波は、材料に応じて深く浸透することができ、その全体積に亘って加熱する。これは、物体において、熱が材料表面のみに浸透する、通常の加熱または乾燥よりも、本質的に有利である。

20

【0009】

完全吸収の際に変換されるマイクロ波エネルギーは、

【0010】

【化1】

$$P_{\text{verl}} = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta \quad (\text{W/m}^3) \quad (1).$$

30

侵入深度は以下のものにより算定された：

$$d = \frac{\lambda \sqrt{\epsilon_r'}}{2\pi \epsilon_r'} \quad (\text{cm}) \quad (2).$$

f 周波数 (Hz)

ϵ_0 絶対誘電率 (DK)
 $= 8.85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$

E 交番電場の総電場強度
 (V/m)

ϵ $= \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - j \epsilon_r'')$, 複合 DK

$\tan \delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r'$

δ 誘電損失角 (グレード)

λ_0 波長 (cm) $\lambda_0 = c/f$

40

【0011】

マイクロ波熱の加熱経過は、通常の加熱と逆である。マイクロ波乾燥の場合には、これらの逆の温度プロファイルは有利であり、それというのも、材料の内部において高い圧力が生じることにより表面における水が押出されるためである。表面においてこれらの水が蒸発するため、内部から水がほぼ完全に除去されるまで、これらは常に湿分を保持してい

50

る。この後に初めて、表面の乾燥が始まる。

【0012】

水は、その極性により、大部分ではないにしても、多くの部分のマイクロ波エネルギーを収容することから、すでに乾燥した範囲で少ないエネルギー変換が生じ、その結果、マイクロ波を材料に深く浸透させることができる。したがって、材料中の残湿分量を顕著に減少させ、超乾燥生成物を製造することが可能である。

【0013】

0.1～3%のH₂Oの残湿分量を示す炭酸カルシウム粒子であっても、マイクロ波を用いてさらに乾燥させることができることを見出された。しかしながら、さらに、80%を上回るか、あるいは、30%を上回る残湿分量を有する、沈殿または湿式粉碎により得られた懸濁液またはそれから得られた濾過ケーキを乾燥させることができる。この処理は、それぞれの初期湿分で実施することができる。これにより0～0.1%の乾燥度を達成する。

10

【0014】

マイクロ波乾燥装置の種々の構成デザインが知られている。大きくかつ塊状の材料に関しては、バンド式装置であるか、あるいは非連続的に運転される箱型装置を使用する。

【0015】

粉末または粒子は、好ましくはマイクロ波・回転管装置中で乾燥させる。その際、回転管中の材料は加熱帯域に導かれ、かつそこでマイクロ波によって加熱または乾燥させる。

【0016】

装置は、減圧下で、保護ガス下または空気雰囲気下で運転することができる。シュート高は装置の構造に依存して20cmまでである。炭酸カルシウムに関しては、シュート高は最大10cmであることが有利である。これらの装置を用いて、残湿分量のみを除去することが可能であることから、あまり高い性能は必要とされない。わずかなkWで十分であるが、しかしながら25kWから100kWを上回るまでを適用可能である。

20

【0017】

本発明によって乾燥された炭酸カルシウムは、レオロジー調整助剤として、たとえば、充填材料または接着剤中で使用される。超乾燥炭酸カルシウムは、たとえば1-成分または2-成分-ポリウレタン充填材料、シリコン充填材料または改質化されたシリコン充填材料、特にMS-ポリマー充填材料中で助剤として使用する。

30

【0018】

マイクロ波乾燥の利点は以下のとおりである：

1. バンド乾燥は静置乾燥であることから、生成物は機械的応力の作用を受けないこと。
2. 表面に対しての均一な温度勾配、すなわち、表面よりも内部で温度が高く、それに伴って高い部分圧を生じることにより、蒸発すべき液体が表面に運搬されること。
3. 表面層が乾燥することなく、すなわち透過性が維持されること。
4. 内部での蒸発の場合には、液体は孔構造により排出されること。これは、結果として高い乾燥速度を示すこと。
5. マイクロ波によって核に生じた部分圧が、拡散プロセスを早めること。
6. 低い熱伝導率を有する湿性生成物の急速乾燥であること。
7. 短い乾燥時間であること。

40

【0019】

本発明は以下の実施例によりさらに説明されるが、これに制限されることはない。

実施例

例：

予め乾燥させたCaCO₃を、バンド式乾燥器上で、活性の長さ2mを有するマイクロ波管中で乾燥させた(最大出力：6kW/2450MHz)。

例1～10：

バンド位置 15mm高さ

50

0.37% H₂Oの残湿分量を有するCaCO₃を使用する。

【0020】

第1表および第2表は、以下の条件での乾燥結果を示す。

【0021】

【表1】

第1表：

例1～6	試料0	1	2	3	4	5	6
バンド速度m/分		0,8	0,4	1	1	1,7	1,7
出力(kW)		1,5	1,5	1,5	1,3	1	1,7
装入量(kg/h)		4,8	2,4	5,4	5,4	12	12
滞留時間(s)		150	300	120	120	71	71
湿分量(%)	0,37	0,00	0,00	0,02	0,04	0,05	0,06

10

【0022】

【表2】

第2表：

例7～11	試料0	7	8	9	10
バンド速度m/分		2	2	3	4
出力(k/w)		5	5	5	5
装入量(kg/h)		60	60	90	120
滞留時間(s)		105	105	70	53
湿分量(%)	0,37	0,01	0,0	0,11	0,26

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/EP 03/13663
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01F11/18 C09J11/04 C08K3/26 F26B3/347 F26B5/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01F C08K C09J F26B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/037796 A (AYYER JAYALEKSHMY ; BADHEKA YOGI MANSUKHLAL (IN); OZA PRAVINCHANDRA MA) 8 May 2003 (2003-05-08) examples	1,7-10
P, A		2-6
X	"Aldrich, Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment" 2000, SIGMA-ALDRICH CO., (USA), XP002296103 page 340, paragraphs 6,7	1
X	WO 93/03834 A (MANN ALEXANDER ; BAIER HUBERT (DE)) 4 March 1993 (1993-03-04) page 3, paragraph 1	2-6
A	US 3 545 093 A (FORSTER ERIC O) 8 December 1970 (1970-12-08) column 11, line 25 - line 31; claims	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 14 September 2004		Date of mailing of the international search report 29/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zaim, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/13663

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03037796 A	08-05-2003	WO 03037796 A1 EP 1440038 A1	08-05-2003 28-07-2004
WO 9303834 A	04-03-1993	WO 9303834 A1	04-03-1993
US 3545093 A	08-12-1970	BE 743506 A DE 1963874 A1 FR 2026944 A6 GB 1277609 A IT 972017 B NL 6919092 A	22-06-1970 09-07-1970 25-09-1970 14-06-1972 20-05-1974 25-06-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13663

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01F11/18 C09J11/04 C08K3/26 F26B3/347 F26B5/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01F C08K C09J F26B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 03/037796 A (AYYER JAYALEKSHMY ; BADHEKA YOGI MANSUKHLAL (IN); OZA PRAVINCHANDRA MA) 8. Mai 2003 (2003-05-08) Beispiele	1,7-10
P, A	-----	2-6
X	"Aldrich, Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment" 2000, SIGMA-ALDRICH CO. , (USA) , XPO02296103 Seite 340, Absätze 6,7	1
X	WO 93/03834 A (MANN ALEXANDER ; BAIER HUBERT (DE)) 4. März 1993 (1993-03-04) Seite 3, Absatz 1	2-6
A	US 3 545 093 A (FORSTER ERIC O) 8. Dezember 1970 (1970-12-08) Spalte 11, Zeile 25 - Zeile 31; Ansprüche	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. September 2004		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 29/09/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Beauftragter Zaim, W

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkennzeichen

PCT/EP 03/13663

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03037796	A	08-05-2003	WO 03037796 A1	08-05-2003
			EP 1440038 A1	28-07-2004
WO 9303834	A	04-03-1993	WO 9303834 A1	04-03-1993
US 3545093	A	08-12-1970	BE 743506 A	22-06-1970
			DE 1963874 A1	09-07-1970
			FR 2026944 A6	25-09-1970
			GB 1277609 A	14-06-1972
			IT 972017 B	20-05-1974
			NL 6919092 A	25-06-1970

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 クリストーフ ノーファー

ドイツ連邦共和国 ラインベルク コルベルガー ヴェーク 5

(72)発明者 ヘルムート ディレンブルク

ドイツ連邦共和国 ラインベルク ヴィリンガー ヴェーク 1 4アー

Fターム(参考) 4G076 AA16 BA13 BA43 BC10 BF10 BG04 CA40 DA02 DA15

4J037 AA10 EE24 EE25 EE44 EE47