

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>

C01F 11/18 (2006.01)  
D21H 17/67 (2006.01)  
D21H 19/38 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0007442  
(43) 공개일자 2006년01월24일

(21) 출원번호 10-2005-7023420

(22) 출원일자 2005년12월06일

번역문 제출일자 2005년12월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/014704

(87) 국제공개번호 WO 2005/000742

국제출원일자 2004년05월07일

국제공개일자 2005년01월06일

(30) 우선권주장 10/456,706 2003년06월06일 미국(US)

(71) 출원인 스페셜티 미네랄스 (미시간) 인코포레이티드  
미합중국 미시간 빙햄 팜스, 30600 텔레그라프 로드

(72) 발명자 헨 해리 존 3세  
미국 펜실베이니아 18032 카타서퀴 프로스펙트 스트리트 418

(74) 대리인 차운근

심사청구 : 없음

(54) 판상 침강성 탄산칼슘 생산방법, 이 방법에 의해 생산된산물 및 이 산물을 함유하는 종이

요약

수산화칼슘의 현탁액을 준비하는 단계, 수산화칼슘의 현탁액을 탄산화하는 단계, 판상 탄산칼슘을 침강시키기 위한 탄산화 종결 전에 폴리아크릴레이트를 첨가하는 단계를 포함하는, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법. 본 발명에 따르면 판상 침강성 탄산칼슘을 이용하여 충전된 종이 및 코팅된 종이도 또한 제공된다.

색인어

판상 침강성 탄산칼슘, 수산화칼슘, 탄산화, 현탁액, 폴리아크릴레이트

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 침강성 탄산칼슘을 생산하는 방법 및 이 방법을 사용하여 생산된 산물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명의 방법은 소판형 침강성 탄산칼슘을 생산한다.

본 발명의 방법에 따라 생산된 탄산칼슘 입자는 특히 종이용 저가 충전제, 코팅지의 안료, 페인트용 안료 및 중합체의 충격 보강제로서 유용하다.

## 배경기술

침강성 탄산칼슘(PCC)은 일련의 제어된 화학반응을 통해 제조한다. 일반적으로, PCC는 먼저 생석회라고 흔히 불리는 석회(CaO)를 소화한 뒤, 물과 혼합하여 수산화칼슘의 수성 슬러리("석회유")를 형성시켜 제조한다. 이러한 슬러리를 그 다음 기체-슬러리 반응에서 이산화탄소 기체로 탄산화시켜, 침상, 능면체, 편삼각면체 및 사방정계 형태를 비롯한 여러 형태의 탄산칼슘을 침강시킨다. 이러한 형태의 탄산칼슘은 모두 당업계에 공지된 공정 조건의 적당한 변화를 통해 석회유의 탄산화를 이용하여 제조할 수 있다. 종이 및 플라스틱용 충전제 또는 안료로서 사용되는 경우에 이러한 PCC는 높은 휘도와 순백도를 비롯한 여러 가지 장점을 제공한다. 하지만, 능면체, 편삼각면체, 사방정계 및 침상 형태의 PCC는 높은 광택 또는 다공도의 제어를 필요로 하는 용도들에는 바람직하지 않다. 이와 같은 특성을 필요로 하는 용도들에는 일반적으로 평판 또는 소판 형태의 입자가 바람직하다. 천연의 규산염 물질인 카올린은 그런 평면 입자를 갖고 있고, 따라서 고풍택 및 다공도 제어를 제공하는 안료로서 사용되었다. 하지만, 카올린은 천연 화합물이기 때문에 부수적인 결함을 갖고 있다. 예컨대, 안료로서 사용될 때 카올린은 불량한 휘도와 순백도를 제공한다.

흔히 "판상 PCC"로 불리는 불규칙적인 소판 형태의 PCC를 생산하기 위해 선행 기술들이 시도한 노력들은 침강 광물의 장점(예컨대, 높은 휘도 및 순백도)을 천연의 소판상 광물의 장점(예컨대, 높은 광택 및 다공도 제어)과 결합시키는 것이었다. 이러한 노력들에는 탄산화 공정 동안 형성된 불안정한 중간체인 염기성 탄산칼슘(BCC) 상의 판상 형태를 유지하기 위해 폴리아민, 폴리카복실레이트 및 포스폰산염 첨가제를 사용하는 것이 포함된다. 하지만, 이러한 첨가제는 값이 비싼 단점이 있어서 제조비 증가 및 고가의 종이 및 기타 최종 산물을 초래한다. 또한, 폴리아민은 독성인 한편, 포스폰산은 부식성이다. 더욱이, 인을 함유하는 포스폰산염과 같은 첨가제의 사용과 관련된 또 다른 단점은 환경상의 문제점이다.

미국 특허 4,857,291은 50°C 미만의 탄산수소칼슘 수용액을 50°C 이상의 온도로 유지되는 수성 매질조에 첨가하여 이 반응조에서 판상 탄산칼슘 입자를 형성시키는 단계를 포함하여 판상 탄산칼슘 입자를 생산하는 방법을 개시한다. 탄산수소칼슘 수용액의 첨가 동안에 반응조의 온도는 50°C 이상의 온도로 유지된다. 생산된 판상 탄산칼슘 입자는 고무, 종이, 플라스틱 및 페인트와 같은 다양한 재료의 충전제 또는 보강제로서 유용하게 사용된다.

미국 특허 5,647,902는 내산성인 탄산칼슘의 안정된 형태, 및 이를 생산하는 방법으로서, 탄산칼슘과 탄산나트륨을 혼합한 뒤, 2종 이상의 약산의 혼합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법을 개시한다. 상기 약산의 혼합물 중 한 성분은 폴리악릴산 또는 폴리말레산과 같은 유기 중합체 약산인 것이 바람직하다.

유럽 특허 1 151 966은 입도 계수(granulometric factor)가 약 0.5 내지 1 범위이고, 평균 입경이 약 0.5 내지 1.5 $\mu$ m 범위인 안정된 소판형 방해석 탄산칼슘의 제조방법을 개시한다. 이 방법은 CO<sub>2</sub> 첨가 및 약 25 내지 200kW/m<sup>2</sup>의 에너지 투입을 이용하여 수성 현탁액에서 염기성 탄산칼슘을 전환시키는 단계를 포함한다. 교반중인 현탁액에 계면활성제로서, 유기 치환된 포스폰산염, 폴리카복실산염 또는 이중 친수성 블록 공중합체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 첨가제가 배포된다.

유럽 특허 0 429 707은 염기성 탄산칼슘의 제조방법 및 이 방법으로 제조된 산물 및 이의 용도를 개시한다. 이 제조방법은 탄산화동안 수산화칼슘 수성 현탁액에 유기폴리포스폰산염 또는 폴리포스페이트를 첨가하는 것을 포함한다. 또한, 반응 개시 전이나 총 반응 시간의 처음 10% 동안에 수산화칼슘 현탁액에 다카이드록시카복실산 및/또는 이의 수용성 염이 첨가되기도 한다. 적당한 하이드록시카복실산에는 구연산이나, 말산, 말레산, 타르타르산, 글루콘산, 3,4-다이하이드록시벤조산, 프탈산 및 이의 수용성 알칼리염 및/또는 암모늄염이 포함된다. 소판형 염기성 탄산칼슘은 종이제조 및 분산 페인트에 사용되고, 플라스틱, 고무 및 합성 수지용 충전제로서 사용되기에 적당한 것이다.

일본 공개특허 2-184519는 탄산화 반응 전이나 반응 도중에 첨가될 수 있는 유기 포스폰산의 존재하에서 수산화칼슘을 탄산화하는 것을 포함하는 평판형 탄산칼슘의 제조방법을 개시한다. 유기 포스폰산은 탄산화가 85% 완료되기 이전에 첨가되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄산화가 5 내지 70% 사이로 완료되는 시점에 첨가되는 것이다.

가토 등["Effects of Macromolecules on the Crystallization of CaCO<sub>3</sub> the Formation of Organic/Inorganic Composites", Supramolecular Science, Volume 5, Numbers 3-4(1998), pp.3-4]에 의해 공개된 논문에서는 가용성 첨가제로서의 거대분자 및 고체 매트릭스의 효과가 CaCO<sub>3</sub>의 결정화에 미치는 영향에 대하여 조사되었다. 이 연구는 폴리

글루탐산(PGA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리알릴아민(PAAm)을 포함하는 수용성 중합체의 존재하에 과포화된 중탄산칼슘 용액으로부터 성장된 CaCO<sub>3</sub> 결정 제조하는 단계를 수반한다. 폴리아크릴산 또는 폴리알릴아민은 이들이 사용될 때 어떠한 결정 성장도 관찰되지 않는 것처럼, CaCO<sub>3</sub>의 결정화를 억제한다는 것이 확인되었다.

Z.암자드[Z.Amjad, "Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Systems", Tenside Surfactants Detergents, Volume 36(3) (1999), pp. 162-167]의 공개 논문에서는, 탄산칼슘의 침강에 미치는 천연 및 합성 다중전해질의 억제효과가 연구되었다. 시험된 천연 다중전해질은 풀빈산 및 탄닌산이고, 시험된 합성 다중전해질은 폴리아크릴레이트 및 폴리 아스파르트산이다. 이러한 다중전해질 중에서, 폴리아크릴레이트(즉, 폴리아크릴산)는 적당하게 과포화된 탄산칼슘 용액으로부터 탄산칼슘 침강 개시를 억제하는데 가장 효과적인 것으로 밝혀졌다. 폴리아크릴산에 의해 억제될 때, 이러한 억제제의 존재하에 형성된 침강성 탄산칼슘의 다형체는 주로 바테라이트(vaterite)인 것으로 확인되었다.

관련 기술의 검토 후, 환경에 도입되는 인산염을 최소화하고 경제적으로 사용될 수 있는 판상 침강성 탄산칼슘을 생산할 수 있는 신규 방법이 여전히 필요로 되고 있다는 것을 알 수 있었다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 개요

본 발명은 수산화칼슘의 현탁액을 준비하는 단계, 수산화칼슘의 현탁액을 탄산화하는 단계, 및 탄산화 완료 전에 상기 현탁액에 폴리아크릴레이트를 첨가하여 판상 탄산칼슘을 침강시키는 단계를 포함하여, 판상 침강성 탄산칼슘을 생산하기 위한 방법 및 이 방법에 의해 생산된 산물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 판상 침강성 탄산칼슘을 이용한 충전 종이 및 코팅지에 관한 것이다.

#### [도면의 간단한 설명]

본 발명의 신규 특징 및 장점은 이하 첨부 도면과 관련하여 기술한 상세한 설명을 통해 당업자라면 명백하게 알 수 있을 것이다:

도 1은 본 발명에 따른 실질적으로 판상 형태를 가진 PCC의 10,000X 배율의 현미경사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 실질적으로 판상 형태의 치수 특징을 예시하는 PCC 입자의 모식도이다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명에 따르면, 폴리아크릴레이트의 존재하에 수성 석회 슬러리를 탄산화하는 단계를 포함하여, 소판 또는 판상 형태의 안정된 침강성 탄산칼슘을 수득하는 간단하고 경제적인 방법이 제공된다.

이 방법에 의해 생산된 산물, 주로 방해석은 일반적으로 약 0.4 미크론 내지 약 1.5 미크론의 너비 및 0.05 미크론 내지 약 0.2 미크론의 두께를 갖고 있고, 입자의 90 중량%가 약 2.5 미크론 이하이고 입자의 50 중량%가 약 1.5 미크론 이하인 입자 크기 분포(PSD)를 갖고 있으며, 비표면적이 약 8 내지 약 20m<sup>2</sup>/g인 PCC의 소판(platelet)들로 구성된다.

도 1에서는 하기의 실시예 #1에 기술된 바와 같이 본 발명에 의거하여 제조된, 전형적으로 침강된 판상 탄산칼슘의 10,000X 배율의 현미경 사진을 나타낸다. 도 2에서는 본 발명에 의거하여 실질적으로 판상 형태의 치수 특징을 도해한 PCC 입자의 모식도 및 너비 및 두께를 측정하는 방법을 나타낸다.

본 발명의 상기 판상 PCC는 석회 슬러리의 탄산화 동안 폴리아크릴레이트의 첨가를 실시하는 시간을 조절하는 것을 수반하는 제어된 방법에 의해 제조될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 요컨대, 본 발명의 판상 PCC의 제조 방법은, 바람직하게는 폴리아크릴산 또는 중화된 폴리아크릴레이트 염 형태로 존재하는, 폴리아크릴레이트의 존재하에 수산화칼슘, Ca(OH)<sub>2</sub>을 이산화탄소, CO<sub>2</sub>와 반응시키는 것을 포함한다. 폴리아크릴레이트는 탄산화 반응의 개시 후, 종료 이전에 제공된다. 이하에 보다 상세히 논의되듯이, 본 발명의 방법으로 생산된 판상 PCC는 판상 중간체인 염기성 탄산칼슘 상의 형성을 촉진하는

출발 화학원료에 폴리아크릴레이트를 첨가함으로써 용이하게 제조된다. 이와 같이, 염기성 탄산칼슘의 형성을 촉진하는 일반적인 소화 및 탄산화 화학물질과 조건들이 바람직하며, 이에 본원에 참고원용되는 미국 특허 3,320,026(Waldeck) 및 미국 특허 5,643,415와 6,312,659(Wise)에 기술된 것이 포함되며, 이에 국한되는 것은 아니다.

보다 구체적으로, 본 발명에 의거한 방법에는 소화 현탁액 1ml 당 약 0.09g 내지 약 0.14g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  농도, 보다 바람직하게는 소화 현탁액 1ml 당 약 0.11 내지 0.13g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  농도를 갖는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  현탁액을 형성시키기 위하여 물을 첨가하여 석회( $\text{CaO}$ )를 소화시키는 단계가 포함된다. 소화 후, 반응물을 철저히 혼합하면서 반응 용기의 외부 재킷을 통해 냉각수를 순환시켜 온도를 조정함으로써 탄산화 개시전에 소화물의 온도가 바람직한 온도가 되게 한다. 탄산화 개시 온도는 약  $8^\circ\text{C}$  내지 약  $18^\circ\text{C}$  사이의 범위일 수 있고, 바람직하게는 약  $10^\circ\text{C}$  내지 약  $18^\circ\text{C}$  사이의 범위일 수 있으며, 특히 약  $12^\circ\text{C}$  내지 약  $18^\circ\text{C}$  사이의 범위인 것이 가장 바람직하다.

그 다음,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  현탁액을 철저히 교반하면서 여기에  $\text{CO}_2$  기체를 첨가하여 슬러리의 탄산화를 수행한다. 기체 유속은 목표 탄산화 시간인 약 100분 내지 약 150분이 달성되도록 조정하는데, 전형적으로 약  $0.0022\text{lCO}_2/\text{min/g}$  수산화칼슘 내지  $0.0033\text{lCO}_2/\text{min/g}$  수산화칼슘의 기체 유속이 필요로 된다. 탄산화를 위한 이산화탄소 기체의 성질이 특별히 중요하지는 않으며, 이러한 탄산화에 일반적으로 사용되는 순수한 이산화탄소나 질소 또는 공기 중에 이산화탄소의 표준 혼합물이 공급될 수 있다. 마찬가지로, 개시 수산화칼슘 슬러리를 위한 급원의 성질도 중요하지 않다. 탄산화 기체, 물 및 석회의 순도는 본질적으로 최종 산물의 순도를 결정한다.

일리노이주, 버논 힐즈 소재 콜-파머 인스트루먼트 컴파니 또는 매사추세츠주 왈탐 소재 익스테크 인스트루먼츠 코퍼레이션으로부터 입수 가능한 전도율 미터 또는 셀(cell)을 사용하여, 탄산화 반응 동안 반응 혼합물의 전기전도율이 측정된다. 탄산화 반응 동안에 반응 혼합물이 갑자기 전도율에 있어서 특징적인 강하를 보이기 시작할 때, 슬러리에 폴리아크릴레이트의 첨가를 철저히 교반과 함께 시작된다. 본원에서 사용하는 바와 같이 전도율은 수성 상 중의 이온(예,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ )의 존재에 기인하는 수성 슬러리의 전기 전도성을 의미한다. 탄산화 공정 동안 측정되는 것은 사실상 비전도율(specific conductivity)인데, 이는 슬러리 1cm를 통한 수성 슬러리의 전기전도율의 측정값이다. 비전도율의 단위는 센티미터당 밀리시멘스( $\text{mS/cm}$ )이다. 전도율이 약  $0.02\text{mS/cm/sec}$  내지 약  $0.04\text{mS/cm/sec}$ 의 속도로 강하할 때, 폴리아크릴레이트 첨가가 이루어지는 시점에서 전도율의 강하가 일어나며, 이는 반응 혼합물에서 불안정성인 염기성 탄산칼슘(BCC)의 형성이 종료되는 시점에 상응하는 것이다. 전형적으로, 이러한 전도율의 강하는 수산화칼슘 현탁액의  $\text{CaCO}_3$ 로의 탄산화 단계가, 수산화칼슘의 BCC로의 침강이 사실상 완료된 시점에 상응하는 약 60% 내지 70% 완료되었을 경우 일어난다. 이러한 시점은 BCC 형태로의 전환이 완료된 시점을 측정하는 X선 분석을 이용하거나 또는 수산화칼슘의 약 60% 내지 약 70%가  $\text{CO}_2$ 와 반응한 시점을 측정하는 적정을 사용하여 측정할 수 있다. 이러한 시점에 폴리아크릴레이트를 첨가하면, BCC의 중간 판상 형태가 판상 PCC가 되는 후속 탄산화에 안정화된다.

폴리아크릴레이트는 PCC 수율의 건조 중량을 기준으로 적어도 약 1중량%의 무수 폴리아크릴레이트의 함량의 수용액으로서 슬러리에 첨가하는 것이 바람직하다. 본 방법에 이용될 수 있는 폴리아크릴레이트는 일반적으로 분자량이 약 2000 내지 약 10,000 범위인 것으로서, 일반적으로 스케일 억제제, 격리제, 영감해체제 및 세정 촉진제로 사용되는 계면활성제로 입수용이한 특정 폴리아크릴산이 포함된다. 또한, 폴리아크릴레이트는 특정 소듐 또는 암모늄 폴리아크릴레이트 염, 바람직하게는 아황산염 또는 포스폰산염 말단 폴리아크릴레이트로서 제공될 수도 있다. 본 발명에 따른 폴리아크릴레이트는 폴리카복실산이지만, 이하에 기술되는 특정 폴리아크릴산 및 중화된 폴리아크릴산 염이 판상 PCC 제조에 효과적인 첨가제라는 것을 발견했다.

본 발명의 방법에 유용한 시중에서 입수용이한 폴리아크릴레이트는 COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID 204, COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284 및 FENNODISPO A42(핀란드 헬싱키에 소재하는 케미라 케미컬스 제품); 및 ACUMER 9300 및 ACUMER 9470(펜실베이니아주 필라델피아에 소재하는 롬 앤 하이스 컴패니 제품)이다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 방법 중 탄산화 반응은 약  $8^\circ\text{C}$  내지 약  $18^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 개시되며, 이어서 약  $8^\circ\text{C}$  내지 약  $80^\circ\text{C}$ , 전형적으로 약  $10^\circ\text{C}$  내지 약  $70^\circ\text{C}$ , 가장 전형적으로 약  $15^\circ\text{C}$  내지 약  $60^\circ\text{C}$ 의 광범위한 온도 범위에서 반응이 이루어진다. 개시 탄산화 온도가 약  $16^\circ\text{C}$  보다 높은 경우, 구연산은 판상 PCC 형성의 도모를 돕기 위해 PCC 수율 건조 중량을 기준으로 무수 구연산 약 0.15중량% 이하의 양으로 첨가되는 것이 바람직하며, 그렇지 않으면 원료 출발 물질 특성과 탄산화 반응 속도와 같은 요인의 변화에 따라 판상 PCC 형성이 억제될 수도 있다. 또한, 구연산은 탄산화 반응 전의 어떠한 시점에서든지 소화물에 첨가된다면 대부분의 용도(예, 종이 충전 및 코팅)에 바람직한 구연산 성질의 사용없이 생산된

판상 PCC에 비해 표면적이 증가되고 보다 얇은 판상 PCC를 제공할 수 있다. 석회 슬러리의 탄산화는 침강 반응이 실질적으로 완료될 때까지 지속하고, 탄산화된 슬러리의 pH가 약 7.5 내지 약 8.0일 때 종결되는 것이 바람직하다. 이러한 탄산화는 일반적으로 약 4 시간 이하, 바람직하게는 약 120분 내지 약 180분간 수행하는데, 이러한 반응시간은 CO<sub>2</sub> 기체 유속 및 전형적인 탄산화 속도가 약 0.0022 리터 내지 약 0.0033 리터 CO<sub>2</sub>/분/g(수산화칼슘)가 되도록 조절함으로써 조정될 수 있다.

최종 슬러리 중의 탄산칼슘은 종이 코팅에 사용하기 위해 그 자체를 높은 고형량으로 농축 분산시킨 형태로 이용하거나, 또는 건조 산물로 사용하기 위해 여과, 건조 및 분쇄할 수도 있다.

본 발명의 산물은 종이, 중합체 및 페인트의 충전제로서, 그리고 종이 코팅 안료로서 매우 유용한 것으로 확인되었다.

하기의 비-제한적 실시예들은 본원에서 가시화된 바와 같이 본 발명의 특징적인 구체예를 보다 구체적으로 교시하고 설명하기 위하여 제공되었다. 그러나 그들은 예증의 목적만을 위한 것이지 본 발명을 제한하려는 의도로 파악되어서는 안된다. 본원에서 구체적으로 고려되지 않은 제조 방법의 변수 및 성분에 대한 미세한 변화 및 개조를 시행할 수도 있다고 여겨진다. 그러나 어느 한계까지는 그러한 임의의 변화 또는 개조가 제조 방법 또는 최종 산물에 실질적으로 변화 또는 영향을 주지 않으며, 그러한 변화도 또한 하기의 청구 범위에 의해 정의되는 본 발명의 범주에 속한다고 이해되어야 한다.

하기에 언급되는, 비표면적은 입자 상에 기체 분자의 단일 층으로서 흡수하는 질소 기체의 중량을 기준으로 단위 중량 당 입자의 표면적을 언급하는 것이다. 문제에서 물질의 기체 흡수 성질이 일단 측정되면, 이후 문제에서 물질의 표면적은 브루нау어-에메트-텔러(BET) 방정식(Micromeritics Flowsorb 2300 Instruction Manual, 1986)을 사용하여 계산된다. 본 발명에 따라 생산된 입자의 평균 입자 크기 분포는 크기 대비 침강 속도를 측정하기 위해 X-선을 사용하는 마이크로메리틱스 세디그래프 5100 분석기(Micromeritics Sedigraph 5100 Analyzer)를 사용하여 측정하였다. 판형으로된 입자의 너비 및 두께는 Philips XL-20 스캐닝 전자 현미경을 사용하여 측정된다.

## 실시예

### 실시예 1 : 폴리아크릴산 첨가에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조

쌍발 기체 분산 임펠러 및 CO<sub>2</sub> 주입 튜브가 장착된 4ℓ스테인리스 강제 반응기에 45℃로 가열된 물 2100ml를 주입하였다. 1 노르말(N) 농도 염산으로 메틸오렌지(M.O.) 적정에 의해 측정했을 때, Ca(OH)<sub>2</sub> 농도가 소화 슬러리 1ml 당 0.12g인 결과적 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리를 수득하기 위하여, 이 물에 산화칼슘(CaO) 210g을 750 회전/분으로 10분간에 걸쳐 교반하면서 첨가하였다.

쌍발 기체 분산 임펠러를 사용하여 1250회/분으로 교반하면서, 반응기 외부 재킷(jacket)을 통해 순환하는 냉각수를 사용하여 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리를 15.7℃로 냉각하였다. 반응기의 슬러리에 85% 공기가 첨가혼합되어있는 15% CO<sub>2</sub>의 혼합기체를 0.84ℓCO<sub>2</sub>/min의 유속으로 첨가함으로써 탄산화 반응을 개시하였다.

탄산화 반응의 초기 10분간 탄산화 반응 온도는 반응기 외부 재킷을 통해 순환하는 냉각수를 사용하여 17℃ 이하로 유지하였다. 탄산화 반응 89분째, 전도율 행적에 있어서 특징적인 강하를 형성하면서, 전기전도율이 현저히 강하하였다. CO<sub>2</sub>/공기 기체류를 정지시켰고, PCC 건조 중량을 기준으로 무수 폴리아크릴산 1.20% 양으로 제공된 폴리아크릴산이 첨가된 폴리아크릴산(M.W. = 2000)의 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴산의 특성은 하기의 표 1에 샘플 번호 1로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.0이 될 때까지 지속하였다. 이 슬러리를 0.30%(PCC 수율의 중량을 기준) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가하여 "급냉"하였다. 총 반응 시간은 149분이었다.

최종 산물을 현미경으로 검사한 결과, 결과적 탄산칼슘 산물이 ~0.5 - 1.0 마이크로(μm) 너비 × ~0.1 - 0.15μm 두께로 측정되는 소판으로 구성되었다는 것이 나타났다. X-선 회절(XRD) 분석은, 산물이 75% - 79% 방해석, 15% - 20% 바테라이트(vaterite) 및 1% 미만으로는 검출되지 않는 염기성 탄산칼슘을 함유하고 있음을 나타내었다.

**실시예 2 : 폴리아크릴산 첨가에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 90분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. 이후 CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, PCC 건조 중량을 기준으로 무수 폴리아크릴산 5.00% 함량으로 제공되는 폴리아크릴산으로된 폴리아크릴산(M.W. = 4700)의 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴산의 특성은 하기의 표 1에 샘플 번호 2로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.1이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 140분이었다.

최종 산물을 현미경으로 검사한 결과, 결과적 탄산칼슘 산물이 ~0.5 - 1.0 마이크로(μm) 너비 × ~0.1 - 0.15μm 두께로 측정되는 소판으로 구성되었다는 것이 나타났다. 이 산물의 BET 표면적은 10.1 m<sup>2</sup>/g이었다.

**실시예 3 : 폴리아크릴산 첨가에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 85분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. 이후 CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, PCC 건조 중량을 기준으로 무수 폴리아크릴산 5.00% 함량으로 제공되는 폴리아크릴산으로된 폴리아크릴산(M.W. = 10,000)의 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴산의 특성은 하기의 표 1에 샘플 번호 3으로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.0이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 144.5분이었다.

최종 산물을 현미경으로 검사한 결과, 결과적 탄산칼슘 산물이 ~0.5 - 1.0 마이크로(μm) 너비 × ~0.1 - 0.15μm 두께로 측정되는 소판으로 구성되었다는 것이 나타났다. 이 산물의 BET 표면적은 9.6 m<sup>2</sup>/g이었다.

하기의 표 1에는 폴리아크릴산 첨가물의 종결기(termination group), 분자량, 고형물 % 및 pH와 아울러 폴리아크릴산 첨가물의 특성 및 각각 샘플 번호 1-3과 상응하는 상기 실시예 1-3에서 사용된 첨가물의 함량을 나타내었다.

**[표 1]**

**폴리아크릴산으로서 제공된 폴리아크릴레이트 첨가물**

샘플 번호	종결기	분자량	고형물(%)	pH	함량(PCC 건조 중량 기준 무수 PAA %)
1	아황산염	2000	49.0	2.5	1.20
2	아황산염	4700	48.0	4.0	5.00
3	아황산염	10,000	48.0	3.6	5.00

**실시예 4 : 중화된 폴리아크릴산 염에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 93분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. 이후 CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, PCC 건조 중량을 기준으로 무수 폴리아크릴산 염 1.40% 함량으로 제공되는 폴리아크릴산으로된 중화된 폴리아크릴산 염(M.W. = 4,500)의 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴산의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 4로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.0이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 155분이었다.

최종 산물을 현미경으로 검사한 결과, 결과적 탄산칼슘 산물이  $\sim 0.4 - 0.9 \mu\text{m}$  너비  $\times \sim 0.1 - 0.15 \mu\text{m}$  두께로 측정되는 소판으로 구성되었다는 것이 나타났다. 이 산물의 BET 표면적은  $10.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고 입자 크기 분포는 90%에서 PSD가  $2.25 \mu\text{m}$ 였고 50%에서 PSD는  $1.44 \mu\text{m}$ 였다. X선 회절(XRD) 분석은, 이 산물이 84% - 87% 방해석, 7% - 10% 바테라이트, 2% - 4% 물 및 2% - 4% 무결정체를 함유하고 있음을 나타냈다.

**실시예 #5 : 중화된 폴리아크릴산에 의한 파일로트 공장 규모에서의 판상 PCC 제조**

아이오와주, 시블레이 소재 지엠아이 프로텍 케미칼 프로세싱 그룹(ZMI Portec Chemical Processing Group)으로부터 입수 가능하며, 0.13g/ml 농도로 540갤런의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  슬러리를 생산하는 이-영역 ZMI PORTEC 소화반응기(slaker)에서 CaO를 55°C에서  $\text{H}_2\text{O}$ 로 수화하였다. 이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  슬러리를 850-갤런 반응기에 첨가하고, 재순환 열교환기를 사용하여 17.0°C로 냉각하였다. 쌍발 기체 분산 임펠러를 사용하여 분당 197 rpm으로 교반하는 동안 구연산 0.15%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로)를 슬러리에 첨가하였다.

15%  $\text{CO}_2/85\%$  공기 기체 혼합물을 분당 31 표준 큐빅 피트의  $\text{CO}_2$  및 분당 176 표준 큐빅 피트의 공기 속도로 첨가함으로써 탄산화 반응을 개시하였다. 열교환기를 사용하여 반응의 최초 12분 동안에는 탄산화 반응 온도를 18.0°C 이하로 유지시켰다. 탄산화 반응 87분째, 전도율 행적에 있어서 특징적인 강하를 형성하면서 전기 전도율이 현저히 강하하였으며, 이때 슬러리의 탄산화 반응을 중단함 없이 PCC 건조 중량을 기준으로 무수 폴리아크릴산 염 5.0% 함량으로 제공되는 폴리아크릴산으로된 중화된 폴리아크릴산 염(M.W.=4,500)의 수용액을 슬러리에 첨가하였다. 사용된 폴리아크릴산 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 5로서 제공하였다. 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는 반응 혼합물의 pH가 7.4가 될 때까지 탄산화반응을 지속하였다. 총 반응 시간은 161분이었다.

최종 산물을 현미경으로 검사한 결과, 결과적 탄산칼슘 산물이  $\sim 0.4 - 0.8 \mu\text{m}$  너비  $\times \sim 0.10 \mu\text{m}$  두께로 측정되는 소판으로 구성되었다는 것이 나타났다. 이 산물의 BET 표면적은  $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고 입자 크기 분포는 90%에서  $\text{PSD} < 1.68 \mu\text{m}$  및 50%에서  $\text{PSD} < 1.04 \mu\text{m}$ 였다.

**실시예 #6 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 87분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. 이후  $\text{CO}_2/$ 공기를 정지시켰고, 분자량 3,600, 소듐 중화, 포스폰산염 종결 폴리아크릴레이트 염의 1%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴산의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 6으로서 제공하였다.

이후,  $\text{CO}_2/$ 공기 혼합물의 첨가를 본래의  $\text{CO}_2$  및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 7.7이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 165분이었다. 최종 산물의 현미경사진은  $\sim 0.5 - 1.2 \mu\text{m}$  너비  $\times 0.15 \mu\text{m}$  이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다..

**실시예 #7 : 암모늄 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 87분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다.  $\text{CO}_2/$ 공기를 정지시켰고, 분자량 3,400, 암모늄 중화, 포스폰산염 종결 폴리아크릴레이트 염의 2.45%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 7로서 제공하였다.

이후,  $\text{CO}_2/$ 공기 혼합물의 첨가를 본래의  $\text{CO}_2$  및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 9.8이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 165분이었다. 최종 산물의 현미경사진은  $\sim 0.4 - 1.0 \mu\text{m}$  너비  $\times 0.15 \mu\text{m}$  이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다.

**실시예 8 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 90분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 2,000, 소듐 중화, 포스폰산염 중결 폴리아크릴레이트 염의 1.96%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 첨가하였으며, 이 슬러리를 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 8로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.8이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 160분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.5 - 0.9 $\mu$ m 너비  $\times$  0.15 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 13.1 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 1.05 $\mu$ m였다.

#### **실시예 9 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 89분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 2,600, 소듐 중화, 포스폰산염 중결 폴리아크릴레이트 염의 1.96%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 9로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.9가 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 145분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.5 - 1.0 $\mu$ m 너비  $\times$  0.20 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 13.2 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 1.20 $\mu$ m였다.

#### **실시예 10 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 90분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 3,500, 소듐 중화, 포스폰산염 중결 폴리아크릴레이트 염의 1.96%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 10으로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.6이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 183분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.5 - 1.0 $\mu$ m 너비  $\times$  0.15 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 14.5 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 0.95 $\mu$ m였다.

#### **실시예 11 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 87분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 4,800, 소듐 중화, 포스폰산염 중결 폴리아크릴레이트 염의 1.96%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 11로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.8이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 152분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.4 - 0.8 $\mu$ m 너비  $\times$  0.20 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 13.3 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 0.93 $\mu$ m였다.

#### **실시예 12 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 84분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 6,000, 소듐 중화, 포스폰산염 종결 폴리아크릴레이트 염의 1.96%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 12로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.4가 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 180분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.5 - 0.9 $\mu$ m 너비  $\times$  0.15 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 14.8 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 1.27 $\mu$ m였다.

#### **실시예 13 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 86분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 8,000, 소듐 중화, 포스폰산염 종결 폴리아크릴레이트 염의 1.96%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 13로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.7가 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 154분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.4 - 1.0 $\mu$ m 너비  $\times$  0.20 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 8.7 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 0.98 $\mu$ m였다.

#### **실시예 14 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 86분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 2,200, 소듐 중화, 아황산염 종결 폴리아크릴레이트 염의 2.94%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 14로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.7가 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 138분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.5 - 1.0 미크론( $\mu$ m) 너비  $\times$  0.10 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 14.6 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 0.76 $\mu$ m였다.

#### **실시예 15 : 소듐 폴리아크릴레이트에 의한 4리터 규모에서의 판상 PCC 제조**

탄산화 반응 82분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하였다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 4,000, 소듐 중화, 아황산염 종결 폴리아크릴레이트 염의 2.00%(PCC 수율의 건조 중량을 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 사용된 폴리아크릴레이트 염의 특성은 하기의 표 2에 샘플 번호 15로서 제공하였다.

이후, CO<sub>2</sub>/공기 혼합물의 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub> 및 공기 기체류 속도로 재개하였으며, 반응이 실질적으로 종결되었음을 나타내는, 반응 혼합물의 pH가 8.3이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 173분이었다. 최종 산물의 현미경사진은 ~0.6 - 1.0 미크론( $\mu$ m) 너비  $\times$  0.20 $\mu$ m 이하의 두께로 측정되는 소판을 나타냈다. 이 산물의 BET 표면적은 12.9 m<sup>2</sup>/g이었고 입자 크기 분포는 50%에서 PSD = 1.20 $\mu$ m였다.

하기의 표 2에서는 종결기, 중화, 분자량, 고흡물 % 및 초기 pH와 아울러 폴리아크릴레이트 염의 특성 및 각각 샘플 번호 4-14에 상응하는 상기 실시예 4-14에서 사용된 첨가물의 함량을 나타내었다.

**[표 2]**  
중화된 폴리아크릴산 염으로서 제공된 폴리아크릴레이트 첨가물

샘플 번호	종결기	중화	분자량	고형물(%)	pH	함량(PCC 건조 중량 기준 무수 PAA %)
4	아황산염	소듐	4500	45.0	7.5	1.40
5	아황산염	소듐	4500	45.0	7.5	5.00
6	포스폰산염	소듐	3600	40.0	7.0	1.00
7	포스폰산염	암모늄	3400	40.0	7.0	2.45
8	포스폰산염	소듐	2000	43.0	7.0	1.96
9	포스폰산염	소듐	2600	43.0	7.0	1.96
10	포스폰산염	소듐	3500	43.0	7.0	1.96
11	포스폰산염	소듐	4800	42.0	7.0	1.96
12	포스폰산염	소듐	6000	44.1	7.2	1.96
13	포스폰산염	소듐	8000	45.2	7.0	1.96
14	아황산염	소듐	2200	43.0	7.0	2.94
15	아황산염	소듐	~4000	40.0	7.0	2.00

다른 폴리카복실산의 효과를 평가하기 위하여 다른 폴리카복실레이트 첨가물, 즉, 폴리(아스파르트산) 및 카복시메틸셀룰로스를 이용하여 실험을 수행하였으며 이에 대한 결과를 하기에 자세하게 나타내었다.

폴리(아스파르트산)은 아민 및 카복실산기를 함유하는 소듐-중화 폴리아스파테이트에 대한 폴리카복실레이트 중합체이며, 일리노이 베드포드 파크 소재 둘라 코포레이션으로부터 입수 가능한 Donlar<sup>®</sup> A-3C 폴리아스파테이트로서 연구를 수행하였다.

**비교예 1:**

쌍발 기체 분산 임펠러를 사용하여 750회/분으로 혼합하면서, 물 2ℓ에서 CaO 200g을 45℃에서 10분간에 걸쳐 수화하였다. 결과물인 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리의 농도는 0.12g/ml였다. 이 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리를 4ℓ 반응기에 첨가했고, 쌍발 기체 분산 임펠러를 사용하여 1250회/분으로 교반하면서 16.1℃로 냉각하였다. 이 슬러리에 공기 중의 15% CO<sub>2</sub> 기체 혼합물을 1분당 CO<sub>2</sub> 기체 0.80ℓ의 속도로 발포시킴으로써 탄산화반응을 개시하였다. 이 공정의 초기 10분 동안, 반응기의 외부 재킷을 통해 순환하는 냉각수를 사용하여 반응 온도를 17℃로 유지시켰다. 탄산화 반응 98분째, 전기전도율이 전도율 행적의 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 3,200 폴리(아스파르트산), 소듐 염 (Donlar<sup>®</sup> A-3C, 고형물 40%)의 0.5%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 8.7이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 155분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

**비교예 2:**

탄산화 반응 96분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다는 것을 제외하고는 **비교예 1**에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, Donlar<sup>®</sup> A-3C 소듐 폴리아스파테이트의 1.5%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 첨가를 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 8.0이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 156분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

**비교예 3:**

탄산화 반응 94분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다는 것을 제외하고는 비교예 1에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, Donlar<sup>®</sup> A-3C 소듐 폴리아스파테이트의 3.0%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 10분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 8.0이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 153분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

카복시메틸셀룰로스(CMC)는 두 가지 다른 사슬 길이(M.W.)를 갖는 카복실산 기를 함유하는 상당히 치환된 고리 구조의 폴리카복실레이트 중합체 사슬이며, 핀란드, 애네코스키 소재 멧사-설라 케미칼즈 오와이(Metsa-Serla Chemicals OY, Aanekoski, Finland)로부터 입수가 가능한 FINNFIX로 연구를 수행하였다.

#### **비교예 4:**

쌍발 기체 분산 임펠러를 사용하여 1000회/분으로 혼합하면서, 물 2.10ℓ에서 CaO 210g을 40℃에서 10분간에 걸쳐 수화하였다. 결과물인 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리의 농도는 0.12g/ml였다. 이 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리를 4ℓ 반응기에 첨가했고, 쌍발 기체 분산 임펠러를 사용하여 1250회/분으로 교반하면서 15.0℃로 냉각하였다. 이 슬러리에 공기 중의 15% CO<sub>2</sub> 기체 혼합물을 1분당 CO<sub>2</sub> 기체 0.80ℓ의 속도로 발포시킴으로써 탄산화반응을 개시하였다. 이 공정의 초기 10분 동안, 반응기의 외부 재킷을 통하여 순환하는 냉각수를 사용하여 반응 온도를 16℃ 이하로 유지시켰다. 탄산화 반응 85분째, 전기전도율이 전도율 행적의 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 2,000인 카복시메틸셀룰로스(FINNFIX 2)의 1.0%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 5분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 7.8이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 140분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 굵은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

#### **비교예 5:**

탄산화 반응 87분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다는 것을 제외하고는 비교예 4에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, FINNFIX 2의 5.0%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 5분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 7.5가 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 150분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 굵은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

#### **비교예 6:**

탄산화 반응 89분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다는 것을 제외하고는 비교예 4에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, 분자량 10,000인 카복시메틸셀룰로스(FINNFIX 10)의 1.0%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 5분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 7.5가 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 145분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 굵은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

#### **비교예 7: 폴리아크릴산 첨가에 의한 4리터 규모에서의 PCC 제조**

탄산화 반응 90분째, 전기전도율이 전도율 행적에서 특징적인 강하를 형성하면서 현저히 강하하였다는 것을 제외하고는 비교예 4에서 기술된 제조 방법을 반복하였다. CO<sub>2</sub>/공기를 정지시켰고, FINNFIX 10의 5.0%(PCC 수율의 건조 중량 기준으로) 수용액을 슬러리에 첨가하였으며, 5분간 혼합하였다. 탄산화 반응을 본래의 CO<sub>2</sub>/공기 기체류 속도로 재개하였으며, 슬러리의 pH가 7.6이 될 때까지 지속하였다. 총 반응 시간은 145분이었다. 최종 산물의 현미경 사진은 굵은 사방정계형 방해석 결정을 나타냈다. 판상 또는 판형 결정은 전혀 관찰되지 않았다.

시험된 폴리아크릴레이트를 검토해 보면, 몇 가지 경향이 일반적으로 관찰되었다. 첫째, 낮은 분자량을 가진 본 발명에 따른 폴리아크릴레이트가 높은 분자량을 가진 폴리아크릴레이트보다 효과적이다. 둘째, 본 발명의 소듐-중화된 폴리아크

릴산 염이 암모늄-중화된 폴리아크릴산 염보다 효과적인 첨가물이다. 셋째, 본 발명에 따른 폴리아크릴산 및 중화된 폴리아크릴산 염은 모두 판상 PCC의 형성에 있어서 효과적인 첨가물이다. 넷째, 본 발명의 폴리아크릴레이트가 폴리카복실산이라고 할지라도, 모든 폴리카복실산이 판상 PCC 제조에 효과적인 첨가물은 아니다.

본 발명의 제조 방법에 따라, 충전재 또는 종이의 피막 배합물과 같은 다양한 용도에 대한 안료로서 사용될 수 있는 판상 침강성 탄산칼슘을 생산한다.

본 발명의 구체에 및 용도를 예시하여 설명했지만, 본 명세서에 기술된 발명의 개념을 벗어나지 않는 변형과 구체예가 가능하다는 것을 당업자라면 잘 알고 있을 것이다. 예를 들어, 소형 회분식 공정 및 과일로트 공장 규모의 회분식 공정으로 구체예들을 예시하고 설명하였지만, 이러한 공정들을 실물 규모의 회분식 또는 연속식 반응으로 제공할 수도 있음은 당업자에게 자명한 것이다. 따라서, 후속되는 청구의 범위는 본 발명의 진정한 취지와 범위에 속하는 이와 같은 변형 및 구체예들을 모두 포함하는 것으로 간주되어야 한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

수산화칼슘의 현탁액을 준비하는 단계,

수산화칼슘의 현탁액을 탄산화하는 단계,

탄산화 종결 전에 상기 현탁액에 폴리아크릴레이트를 첨가하여 판상 탄산칼슘을 침강시키는 단계를 포함하는, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 탄산칼슘 현탁액을 준비하는 단계가 석회를 수화하여, 현탁액 1ml 당 수산화칼슘 약 0.09g 내지 약 0.14g의 농도인 수산화칼슘 현탁액을 형성시키는 것으로 이루어지는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 탄산화 전에 탄산칼슘 현탁액의 초기 온도가 약 8℃ 내지 약 18℃ 범위인 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 구연산이 PCC 건조 중량을 기준으로 약 0.15% 이하의 무수 구연산 양으로 첨가되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 현탁액을 탄산화하는 단계가 최종 용액의 pH가 약 7.5 내지 약 8.0에 도달할 때까지 수행되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 현탁액에 폴리아크릴레이트를 첨가하는 단계가 현탁액의 탄산화 단계를 중단함이 없이 수행되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘 제조방법.

### 청구항 7.

제1항에 있어서, 폴리아크릴레이트를 첨가하는 단계가 탄산화 단계를 중단하고, 폴리아크릴레이트를 수용액으로서 첨가한 뒤, 이 현탁액을 혼합하고, 판상 PCC를 침강시키기 위해 이 현탁액의 탄산화를 재개함으로써 수행되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

### 청구항 8.

제1항에 있어서, 수산화칼슘 현탁액을 탄산화하는 단계가 수산화칼슘을 염기성 탄산칼슘으로 연속 탄산화한 뒤, 이러한 염기성 탄산칼슘을 탄산화하는 연속 단계로 구성되고;

상기 현탁액에 폴리아크릴레이트를 첨가하는 단계가 실질적으로 모든 수산화칼슘이 염기성 탄산칼슘으로 전환된 후의 탄산화 반응 동안 개시되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

### 청구항 9.

제1항에 있어서, 폴리아크릴레이트는 비전도율이 약 0.02밀리지멘스 내지 약 0.04밀리지멘스/cm/sec의 속도로 감소할 때 탄산화 중에 현탁액에 첨가되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

### 청구항 10.

제1항에 있어서, 현탁액에 첨가된 폴리아크릴레이트가 폴리아크릴산 및 중화된 폴리아크릴산 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

### 청구항 11.

제1항에 있어서, 현탁액에 첨가된 폴리아크릴레이트가 COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID 204, COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284, ACUMER 9300, ACUMER 9470 및 FENNODISPO A42, 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

### 청구항 12.

제1항에 있어서, 폴리아크릴레이트가 PCC 건조 수율을 기준으로 무수 폴리아크릴레이트 적어도 약 1중량% 이상의 양으로 첨가되는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

### 청구항 13.

제5항에 있어서, 탄산화 반응 단계 종결 후에 잔존하는 수산화칼슘의 중화 단계를 추가적으로 포함하는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 14.**

제13항에 있어서, 상기 중화 단계가 구연산, 말레산, 말산, 말론산, 프탈산, 타르타르산, 붕산, 인산, 아황산 및 황산으로 이루어진 그룹에서 선택된 다가산의 첨가를 포함하는 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 15.**

제14항에 있어서, 상기 다가산은 건조 PCC 수율을 기준으로 활성  $H_3PO_4$  0.30중량% 양의 인산인 것이 특징인, 판상 침강성 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 16.**

제1항의 방법으로 제조한 판상 침강성 탄산칼슘 산물.

**청구항 17.**

제6항의 방법으로 제조한 판상 침강성 탄산칼슘 산물.

**청구항 18.**

제7항의 방법으로 제조한 판상 침강성 탄산칼슘 산물.

**청구항 19.**

소관의 너비가 약 0.4 미크론 내지 약 1.5 미크론 범위이고 두께가 약 0.05 미크론 내지 약 0.2미크론 범위이며, 입자의 90 중량%에서 입자 크기 분포가 약 2.5미크론 이하이고 입자의 50중량%에서 입자 크기 분포가 약 1.5미크론 이하이며, 비표면적이 약  $8m^2/g$  내지 약  $20m^2/g$  범위인, 실질적으로 판상 형태의 입자인 침강성 판상 탄산칼슘.

**청구항 20.**

제19항에 있어서, 우세한 상은 방해석인 것이 특징인, 침강성 판상 탄산칼슘.

**청구항 21.**

제1항의 방법으로 제조한 침강성 판상 탄산칼슘을 충전제로서 보유한 종이.

**청구항 22.**

제1항의 방법으로 제조한 침강성 판상 탄산칼슘을 함유하는 배합물로 코팅된 종이.