

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01F 11/18

D21H 19/38



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00802411.1

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1167620C

[22] 申请日 2000.10.17 [21] 申请号 00802411.1

[30] 优先权

[32] 1999.10.26 [33] JP [31] 303448/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/007195 2000.10.17

[87] 国际公布 WO2001/030700 日 2001.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.26

[71] 专利权人 矢桥工业株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 笹原嘉人 后藤义己 岩下哲志

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 碳酸钙及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种分散性良好的初级粒子平均短径为 0.1~0.5 微米、初级粒子平均长径为 0.15~1.5 微米、长宽比为 1.5~3.0 并且形状为米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状的碳酸钙，以及可以简便和低成本地制备这种碳酸钙的碳酸钙制备方法。在通过氢氧化钙和二氧化碳进行反应制备碳酸钙的方法中，相对于 100 重量份换算成氧化钙的原料钙源，以 20~200 重量份的比例加入含有羟基的有机化合物，进行碳酸化反应。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种碳酸钙，其初级粒子平均粒径为 0.1 ~ 0.5 微米，一次粒径平均长径为 0.15 ~ 1.5 微米，长宽比为 1.5 ~ 3.0，其形状为米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状。

2.一种碳酸钙的制造方法，该方法是通过氢氧化钙和二氧化碳气体进行反应制造碳酸钙的方法，其特征在于以相对于 100 重量份换算成氧化钙的原料钙源为 20 ~ 200 重量份的比例加入具有羟基的有机化合物，并进行碳酸化反应。

3.权利要求 2 记载的碳酸钙的制造方法，其中，以相对于 100 重量份换算成氧化钙的原料钙源为 50 ~ 180 重量份的比例加入具有羟基的有机化合物。

碳酸钙及其制备方法

本发明涉及通过氢氧化钙和二氧化碳气体反应生成的碳酸钙及其制造方法，特别涉及分散性良好的初级粒子平均短径为 0.1~0.5 微米，初级粒子平均长径为 0.15~1.5 微米并且长宽比为 1.5~3.0 的碳酸钙及其制造方法。

作为合成碳酸钙的制造方法，公知的有以向氢氧化钙浆料中吹入二氧化碳气体进行反应的“液-气”法为代表的，通过控制氢氧化钙浆料的浓度、反应温度、反应方法、有无添加剂及其种类等反应条件，来获得各种粒径和形状的碳酸钙。

但是，如果采用现代工业中广泛采用的“液-气”法，分散性良好的初级粒子平均短径为 0.1~0.5 微米、初级粒子平均长径为 0.15~1.5 微米并且长宽比为 1.5~3.0 的碳酸钙的制造方法是无法确保的。这种碳酸钙适用于提高需要严格控制粒子大小、形状和粒度分布的某些造纸用的涂覆颜料和添加材料、磁带用防粘填料等各种性能，这种低成本的制造方法是所希望的。为了解决这个问题，在作为成长介质的氢氧化钙浆料或者部分碳酸化的氢氧化钙浆料中加入成核晶种的方法记载在特公平 7-5303 号和特公平 3-19165 号各公报中，但是，由于晶种制备在另外的工序进行并同时要控制气体流量，因此存在整个工序复杂的问题。

在 pH 值没有降至 0.2 以上的条件下进行部分碳酸化生成板状碱式碳酸钙，接着，进行碳酸化直至反应结束，这种方法记载在特公平 3-3605 号公报中。但是，需要低程度地抑制二氧化碳气体的流量并根据 pH 值变换气体流量，制造时耗费时间，并且工序烦琐。

另外，湿式磨碎部分碳酸化的氢氧化钙浆料后，加入二次氢氧化钙浆料完成碳酸化，这种方法记载在特开平 5-21634 号公报中，由于在进行部分碳酸化后采用砂磨机进行湿式磨碎，同样整个工序变得烦

琐。

以上的合成法由于生成的碳酸钙是立方体或者菱面体，所以，粒子容易聚集，在用于造纸用涂覆颜料等时，涂覆纸表面的平滑性、光泽等难以提高。

另一方面，制备纺锤状碳酸钙的方法记载在特公昭 54-28399 号、特开平 6-56422 号和特公平 8-18827 号各公报中，但是这些方法也存在制备和加入晶种或湿式磨碎原料氢氧化钙浆料等工序烦琐的问题。

纺锤状碳酸钙因其形状容易引起粒子的角破损。这样，例如在用于造纸用涂覆颜料等时，有可能降低涂覆纸的表面强度，在用于磁带用防粘填料时，产生粉有可能造成脱落。

因此，本发明的目的在于提供分散性良好的初级粒子平均短径为 0.1~0.5 微米，初级粒子平均长径为 0.15~1.5 微米并且长宽比为 1.5~3.0 的碳酸钙，以及可简便并且廉价地制造这种碳酸钙的碳酸钙的制造方法。

为了达到上述目的，本发明碳酸钙的制造方法如下：为了通过氢氧化钙和二氧化碳气体发生反应生成分散性优良的碳酸钙，加入有机物，使钙离子和碳酸根离子与具有羟基的上述有机化合物共存。

根据本发明，具有羟基的有机化合物可在碳酸化开始之前或开始之后加入，并优选在碳酸化反应开始后碳酸化率达到约 20% 时加入给定量的全部。有机化合物在碳酸化反应开始之前与生石灰或者消石灰的粉体原料混练，或者滴加到消化水中。另外，也可通过吹入混合机中粉体原料中或者滴加到氢氧化钙浆料中来加入。

有机化合物的加入量为相对于换算成氧化钙 (CaO) 为 100 重量份的原料钙源为 10~200 重量份。在 10 重量份以下时，粒子的形状接近立方状，无法得到所需形状的米粒状、束腰形或者角脱落的圆柱状碳酸钙粒子，如果在 200 重量份以上，效果达到最高，就成本而言是不可取的。优选加入 50~180 重量份。在该范围内，初级粒子的长宽比在 2 以上，因此，在作为造纸用颜料等时，可获得容易提高平滑性等

的优良形状的粒子。

作为添加方法，可通过在生石灰或者消石灰粉体原料中通过捏合机混练，或者滴加到用于制备消化水和浆料所使用的水中进行溶解。而且，可以通过喷射向混合机内吹入，也可以在开始碳酸化反应之前或者碳酸化反应开始之后碳酸化率直到约20%时滴加到氢氧化钙浆料中。但是，只要能在反应时获得钙离子和碳酸根离子与具有羟基的有机化合物共存的状态，对添加方法并无特别限定。

本发明中的具有羟基的有机化合物优选分子量在600以下的，可列举的有乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇和丁二醇这样的乙二醇类，一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺这样的醇胺类，甘油和聚甘油这样的甘油类和它们的混合物，优选丙二醇和乙二醇。

反应前，优选将氢氧化钙浆料的浓度调整到3~20重量%，温度调整到10~20℃。通过往该氢氧化钙浆料中吹入二氧化碳气体或者含有二氧化碳气体的混合气体，使反应至碳酸化率实际上达到100%的程度。氢氧化钙的浓度不到3重量%时，工业生产性差，如果超过20重量%，浆料粘度增大，操作性差，都是不希望的，这与现有氢氧化钙制造方法是一样的。而且通常知道，反应开始前的温度不到10℃时，容易生成胶质方解石的凝聚体，另一方面，如果超过20℃，会生成纺锤状粒子和胶质方解石的凝聚体，难以得到均匀并且分散性良好的产品。

在上述条件下，钙离子和碳酸根离子与具有羟基的有机化合物共存并发生碳酸化反应，可以得到分散性良好的初级粒子平均短径为0.1~0.5微米，初级粒子平均长径为0.15~1.5微米，长宽比为1.5~3.0，并且形状为米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状的碳酸钙。但是，具有羟基的有机化合物优选在最迟氢氧化钙的碳酸化率达到20%时添加。如果在碳酸化率超过20%后加入有机化合物，在二氧化碳气体量大时，生成的粒子胶质化，在二氧化碳气体少时，生成的粒子发生巨大化，难以得到所需的分散性良好的碳酸钙。

由于通过本发明得到的碳酸钙分散性非常优良，所以与其说，不需要采用介质磨机等进行粉碎，倒不如是为了防止粒子破损，在制备高浓度浆料时，仅需要通过添加分散剂的短时间浆料化处理是令人所希望的。

根据本发明的米粒状碳酸钙的制造方法，可以得到均一的并且分散性良好的初级粒子平均短径为 0.1~0.5 微米，初级粒子平均长径为 0.15~1.5 微米，长宽比为 1.5~3.0，并且形状为米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状的碳酸钙。本发明米粒状碳酸钙的制造方法仅通过在现有的设备中附加用于在原料粉体、消化水或者碳酸化率约为 20% 以内的氢氧化钙浆料中通过混合或者溶解添加具有羟基的有机化合物的装置就可实施，可简便廉价地实现。而且，加入的有机化合物由于没有进入碳酸钙结晶中，脱水产生的分离水处于有机化合物溶解的状态，可作为用于制备消化水或者氢氧化钙浆料的水循环使用，由此可更廉价地制造米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状碳酸钙。

采用本发明的碳酸钙制造方法制造的碳酸钙，分散性优异，容易高浓度浆料化，因此，可期望特别是在作为造纸用涂覆颜料和添加材料等使用时提高白度、光泽度、平滑性和不透明度等各种性能，在用于磁带时也可以以高度控制的防粘填料的乙二醇分散体等的形态使用，并获得高性能。由于粒子的均一性良好，作为造纸用涂覆颜料使用时，光泽度提高，而作为防粘填料时，防粘性提高。由于具有米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状的形状，粒子不易聚集，因此提高了涂覆纸表面的平滑性、光泽性等，又由于粒子的角不易破损，在涂覆纸的表面强度降低和用作防粘填料时能防止产生粉造成的脱落。

根据本发明的碳酸钙的制造方法，可以得到分散性良好的初级粒子平均短径为 0.1~0.5 微米，初级粒子平均长径为 0.15~1.5 微米，长宽比为 1.5~3.0，优选形状为米粒状、束腰状或者角脱落的圆柱状碳酸钙。

图面的简单说明

图 1 是实施例 2 得到的碳酸钙的电子显微镜照片（10000 倍）。

图 2 是实施例 5 得到的碳酸钙的电子显微镜照片 (10000 倍)。

实施例

下面对本发明的实施例进行说明。本发明并不限于下面的实施例，更不用说在本发明宗旨范围内可能适当改变的实施方案。

(实施例 1)

将本公司制生石灰块 (JIS 工业石灰, 生石灰特号) 粉碎至粒度 1mm 以下, 作为碳酸钙原料。加入相对于该碳酸钙粉末 100 重量份为 30 重量份的乙二醇进行混合, 搅拌混合氧化钙消化变成氢氧化钙所需的理论水量的 1.5 倍 (48 重量份) 的约 20℃ 的水, 进行消化和熟化, 得到氢氧化钙粉末。采用该氢氧化钙粉末制成浓度为 7%、温度为 15℃ 的浆料, 以 4 升/分钟·千克 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 的流速通入二氧化碳气体, 直至碳酸化率实质上达到 100%, 结束反应, 得到碳酸钙。

对制得的碳酸钙进行电子显微镜观察, 结果确认是: 初级粒子平均短径为 0.4 微米、初级粒子平均长径为 0.6 微米、通过激光折射法得到的平均粒径为 1.0 微米的均匀的、分散性良好的、米粒状、束腰状或角脱落的圆柱状粒子。即, 如图 1 的电子显微镜照片所示, 从形状上说, 是中央部分呈圆柱状、两端部分呈半球状的粒子。当然包括原柱和半球有一定程度的变形。圆柱状的轴线方向的直径为长径, 半径方向的直径为短径。

初级粒子平均短径是指在拍摄的倍率为 30000 倍的电子显微镜照片中用电子卡尺对任意两条对角线上的粒子测定粒子的最短弦 (即粒子的圆柱状半径方向的直径的长度), 将其作为粒子的短径, 求其平均值, 作为初级粒子平均短径。同样, 在电子显微镜照片中, 测定两条对角线上粒子的最长弦 (即粒子的圆柱状轴线方向直径的长度), 将其作为粒子的长径, 求其平均值, 作为一次粒径平均长径。通过激光折射法测定的平均直径是采用株式会社堀场制作所制激光折射式粒度分布测定装置 LA-500 测定的值, 测定两次凝聚状态的粒径。平均直径是表示与一次粒径相比较该值越小分散性越好的值。

(实施例 2)

除了加入相对于氧化钙粉末 100 重量份为 80 重量份的乙二醇并混合之外，通过与实施例 1 同样的过程制备碳酸钙。通过电子显微镜观察可确认，得到的碳酸钙是初级粒子平均短径为 0.4 微米、初级粒子平均长径为 0.8 微米、激光折射法测定的平均直径为 1.2 微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。电子显微镜照片（10000 倍）在图 1 表示。

（实施例 3）

除了加入相对于氧化钙粉末 100 重量份为 150 重量份的乙二醇并混合之外，通过与实施例 1 同样的过程制备碳酸钙。通过电子显微镜观察可确定，得到的碳酸钙是初级粒子平均短径为 0.4 微米，初级粒子平均长径为 1.0 微米，激光折射法测定的平均直径为 1.3 微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

（实施例 4）

除了实施例 1~3 中二氧化碳气体的流速为 10 升/分钟. 千克（Ca(OH)₂）之外，以同样的过程进行碳酸化反应，结果得到碳酸钙。用电子显微镜观察的结果如下记载。图 2 表示与实施例 5 中的图 1 同样的图。

实施例 4：初级粒子平均短径为 0.2 微米、初级粒子平均长径为 0.3 微米、激光折射法测定的平均直径为 0.6 微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

实施例 5：初级粒子平均短径为 0.2 微米、初级粒子平均长径为 0.4 微米、激光折射法测定的平均直径为 0.6 微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

实施例 6：初级粒子平均短径为 0.2 微米、初级粒子平均长径为 0.5 微米、激光折射法测定的平均直径为 0.8 微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

（实施例 7）

相对于 100 重量份（消石灰 132 重量份）换算成氧化钙的本公司制的消石灰粉（JIS 工业用消石灰，消石灰特号）添加并混合 30 重量

份丙二醇，往其中加入水，使浓度为7重量%，温度调整到15℃，得到氢氧化钙浆料。接着与实施例1同样进行碳酸化反应，结果得到碳酸钙。通过电子显微镜观察可确认，得到的碳酸钙是初级粒子平均短径为0.4微米、初级粒子平均长径为0.6微米、激光折射法测定的平均直径为1.0微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

(实施例8)

预先将相对于换算成氧化钙为100重量份的实施例7采用的消石灰粉为80重量份的丙二醇溶解在使用水中，将消石灰粉加入其中，使浓度为7重量%，进一步调整温度为15℃，得到氢氧化钙浆料。通过电子显微镜观察可确定，得到的碳酸钙是初级粒子平均短径为0.4微米、初级粒子平均长径为0.8微米、激光折射法测定的平均直径为1.3微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

(实施例9~10)

除了实施例7~8中二氧化碳气体的流速为10升/分钟. 千克(Ca(OH)₂)之外，以同样的过程进行碳酸化反应，结果得到碳酸钙。用电子显微镜观察的结果如下记载。

实施例9：初级粒子平均短径为0.2微米、初级粒子平均长径为0.3微米、激光折射法测定的平均直径为0.6微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

实施例10：初级粒子平均短径为0.2微米、初级粒子平均长径为0.4微米、激光折射法测定的平均直径为0.6微米的均匀并且分散性良好的米粒状粒子。

(比较例1~4)

除了实施例1、4、7、9中乙二醇或者丙二醇的加入量为5重量%之外，以同样的过程进行碳酸化反应，用电子显微镜观察得到的碳酸钙，结果如下。

比较例1：初级粒子平均粒径为0.5微米、通过激光折射法测定的平均直径为1.1微米的均匀并且分散性良好的立方状粒子。

初级粒子平均粒径是在随机拍摄倍率为30000倍的电子显微镜照

片上采用电子卡尺对任意两条对角线上的粒子测定粒子的一边的长度，将其作为粒径，求其平均值，作为初级粒子平均粒径。

比较例 2: 初级粒子平均粒径为 0.2 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 0.7 微米的均匀并且分散性良好的立方状粒子。

比较例 3: 初级粒子平均粒径为 0.4 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 0.8 微米的均匀并且分散性良好的立方状粒子。

比较例 4: 初级粒子平均粒径为 0.2 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 0.6 微米的均匀并且分散性良好的立方状粒子。

(比较例 5~8)

除了实施例 1、4、7、9 中不添加乙二醇或者丙二醇之外，以同样的过程进行碳酸化反应，用电子显微镜观察得到的碳酸钙，结果如下。

比较例 5: 初级粒子平均粒径超过 1 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 3.4 微米的多面体粒子。

比较例 6: 初级粒子平均粒径不到 0.1 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 4.3 微米的胶质化粒子的凝聚体。

比较例 7: 初级粒子平均粒径超过 1 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 3.1 微米的多面体粒子。

比较例 8: 初级粒子平均粒径不到 0.1 微米、通过激光折射法测定的平均直径为 4.0 微米的胶质化粒子的凝聚体。

表 1 是表示上述实施例和比较例的合成条件和结果的表。

表 1

	添加剂	添加方法	添加量[重量%] (以其他组合为基)	二氧化碳气体流量[升/分钟. 千克 - Ca(OH) ₂]	一次粒径(电子显微镜观察)	平均直径[微米]	形状
实施例 1	乙二醇	与生石灰混合	30	4	短径: 0.4 微米 长径: 0.6 微米	1.0	米粒状
比较例 1	乙二醇	与生石灰混合	5	4	粒径: 0.5 微米	1.1	立方状
比较例 5	-	-	-	4	粒径: >1 微米	3.4	多面体
实施例 2	乙二醇	与生石灰混合	80	4	短径: 0.4 微米 长径: 0.8 微米	1.2	米粒状
实施例 3	乙二醇	与生石灰混合	150	4	短径: 0.4 微米 长径: 1.0 微米	1.3	米粒状
实施例 4	乙二醇	与生石灰混合	30	10	短径: 0.2 微米 长径: 0.3 微米	0.6	米粒状
比较例 2	乙二醇	与生石灰混合	5	10	短径: 0.2 微米	0.7	立方状
比较例 6	-	-	-	10	粒径 < 0.1 微米	4.3	胶质凝聚体
实施例 5	乙二醇	与生石灰混合	80	10	短径: 0.2 微米 长径: 0.4 微米	0.6	米粒状
实施例 6	乙二醇	与生石灰混合	150	10	短径: 0.2 微米 长径: 0.5 微米	0.8	米粒状
实施例 7	丙二醇	与消石灰混合	30	4	短径: 0.4 微米 长径: 0.6 微米	1.0	米粒状
比较例 3	丙二醇	与消石灰混合	5	4	粒径: 0.4 微米	0.8	立方状
比较例 7	-	-	-	4	粒径: >1 微米	3.7	多面体
实施例 8	丙二醇	与调整水混合	80	4	短径: 0.4 微米 长径: 0.8 微米	1.2	米粒状
实施例 9	丙二醇	与消石灰混合	30	10	短径: 0.2 微米 长径: 0.3 微米	0.6	米粒状
比较例 4	丙二醇	与生石灰混合	5	10	粒径: 0.2 微米	0.6	立方状
比较例 8	-	-	-	10	粒径 < 0.1 微米	4.0	胶质凝聚体
实施例 10	丙二醇	与调整水混合	80	10	短径: 0.2 微米 长径: 0.4 微米	0.6	米粒状

(应用例)

采用压滤机对实施例 1、4 和比较例 1、5 中得到的碳酸钙进行脱水处理，得到固形物浓度为 65.5 重量%的滤饼。接着往该脱水滤饼中加入换算成固形物为 0.6 重量%的分散剂进行分散处理，制成固形物浓度为 65.0 重量%的高浓度碳酸钙浆料。将该浆料作为涂覆用颜料使用，往该碳酸钙 100 重量份中加入淀粉（日本食品加工 # 4600）6 重量份、乳胶（日本合成橡胶，102 号）12 重量份、印刷适应性提高剂（东邦化学 Wet Master - GT360）0.75 重量份、耐水化剂（住友化学 Sumirez Resin 613）0.35 重量份和水，制成固形物浓度为 50.0 重量%的颜料组合物，在 $65\text{g}/\text{m}^2$ 的原纸上以每面涂覆量为 $15\text{g}/\text{m}^2$ 的量用手涂棒进行涂覆，进行两次高度研光处理后，进行涂覆纸的物性评价。

表 2 是应用例中涂覆纸物性的表。

表 2

项目	实施例 1	比较例 1	比较例 5	实施例 4
白纸光泽度 (75°) [%]	58.3	50.3	43.6	65.7
平滑度[微米]	0.71	0.82	0.98	0.68
不透明度[%]	86.1	85.2	83.2	86.4
亨特白度[%]	97.1	95.2	95.6	96.7

测定方法

光泽度：根据 JIS P8142 测定，数值越大，光泽越高

平滑度：根据 Perker print-surf roughness & porosity tester MODEL PPS78 DIGITALH $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 测定，10 点平均，数值越小越好

不透明度：根据 JIS P8138 测定，数值越大越好

亨特白度：根据 JIS P8123 测定

因此可以说采用实施例 1 和 4 制备的碳酸钙浆料的涂覆纸的物性与比较例 1 和 5 得到的碳酸钙浆料的涂覆纸的物性相比，整体上优良。

图 1

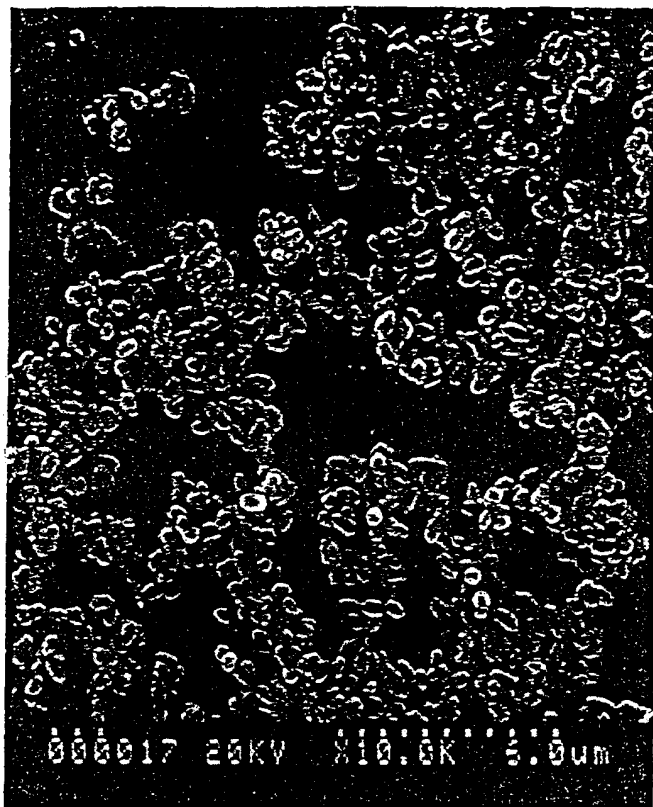


图 2

