

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4660745号  
(P4660745)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl. F I  
C O 1 F 11/18 (2006.01) C O 1 F 11/18 B

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-95433 (P2004-95433)	(73) 特許権者	304021277
(22) 出願日	平成16年3月29日(2004.3.29)		国立大学法人 名古屋工業大学
(65) 公開番号	特開2005-281034 (P2005-281034A)		愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
(43) 公開日	平成17年10月13日(2005.10.13)	(74) 代理人	100078190
審査請求日	平成19年3月23日(2007.3.23)		弁理士 中島 三千雄
		(74) 代理人	100115174
			弁理士 中島 正博
		(72) 発明者	高橋 実
			岐阜県多治見市希望ヶ丘3-60
		(72) 発明者	藤 正督
			岐阜県多治見市太平町1-49-1-3B
		(72) 発明者	グナワン
			愛知県名古屋市守山区小幡字北山2761の82 緑が丘荘2棟105号
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空・球状炭酸カルシウム粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

大きさが5～50nmの炭酸カルシウム結晶からなる多孔質の殻にて構成されていることを特徴とする中空・球状炭酸カルシウム粒子。

【請求項2】

直径が1～10μmである請求項1に記載の中空・球状炭酸カルシウム粒子。

【請求項3】

前記炭酸カルシウム結晶がバテライト相である請求項1又は請求項2に記載の中空・球状炭酸カルシウム粒子。

【請求項4】

カルシウム塩とアンモニアを溶解せしめてなる水溶液中に、炭酸ガスを主成分とするガスの気泡であって、大きさが100μm以下のものを吹き込むことにより、該気泡と前記水溶液との界面においてカルシウムイオンと炭酸イオンとを反応させ、炭酸カルシウムの微細結晶からなる多孔質な殻を形成することを特徴とする中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項5】

前記水溶液のpHが8～13である請求項4に記載の中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法。

【請求項6】

前記水溶液の温度が25～30である請求項4又は請求項5に記載の中空・球状炭酸

カルシウム粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中空・球状炭酸カルシウム粒子及びその製造方法に係り、特に、例えば分子フィルター等の新規材料として好適に用いられ得る中空・球状炭酸カルシウム粒子、及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

昨今、種々の物質よりなる殻を有し、その内部に空洞を有する中空粒子は、建材、包装材料、医薬品等の様々な分野において広く用いられている。そのような中空粒子の製造方法については、例えば、非特許文献1（日本粉体工業技術協会編、「造粒ハンドブック」, オーム社, 1991年3月）において、界面反応法等の化学的技法、粉床法等の物理化学的技法、スプレードライイング法等の機械的且つ物理的な色彩の濃い技法等に分類、整理されているが、このような基本的な手法を応用して、中空・球状炭酸カルシウム粒子を製造する方法についても、様々なものが提案され、使用されている。

【0003】

例えば、特許文献1（特公平4-51488号公報）においては、水に不溶又は難溶のアルコール中に塩化カルシウム又は硝酸カルシウムを溶解させた後、かかるアルコール溶液中に炭酸塩水溶液を滴下、混合して、アルコールと水との界面で炭酸カルシウムを生成させ、中空粒子とする方法が、提案されている。

【0004】

また、特許文献2（特開平5-154374号公報）に示されている方法においては、まず、炭酸カルシウム粒子（一次粒子）及びケロシン（油）を塩化カルシウム溶液に加え、攪拌することにより、油滴表面を炭酸カルシウム粒子で被覆する。次いで、かかる溶液中に、グリセリン（増粘剤）と塩化カルシウム溶液（二次粒子生成原液）とを加え、攪拌しながら水酸化ナトリウム溶液（pH調整剤）を徐々に加えた後、空気中の炭酸ガスと反応させることにより、油滴表面を被覆していた炭酸カルシウム粒子間に炭酸カルシウムの微結晶を析出させ、一次粒子たる炭酸カルシウム粒子間を結合せしめる。そして、得られた生成物をエタノールに浸漬させ、油を除去することにより、炭酸カルシウムよりなる中空粒子を得ることが出来るとされている。

【0005】

さらに、特許文献3（特開平6-127938号公報）には、カルシウム塩の水溶液を、炭酸ガスと共に、300～1500に加熱された反応容器内に噴霧し、かかる反応容器内にてカルシウム塩と炭酸ガスとを反応させることにより、中空・球状炭酸カルシウム粒子を製造する方法が示されており、また、特許文献4（特開平8-169982号公報）においては、ラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に二酸化炭素を添加し、その表面に炭酸カルシウムが被覆されてなるラテックス粒子（複合粒子）を生成せしめ、得られた複合粒子を焼成することによって、中空炭酸カルシウム粒子とする方法が、提案されている。

【0006】

しかしながら、このような従来の中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法の多くは、例えば芯物質を除去する工程や高温を必要とする工程を含んでおり、複雑な工程を必要とするものであったため、工業的な観点から、より簡易に中空炭酸カルシウム粒子を製造することが出来る方法の開発が、望まれていたのである。

【0007】

【特許文献1】特公平4-51488号公報

【特許文献2】特開平5-154374号公報

【特許文献3】特開平6-127938号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開平8 - 169982号公報

【非特許文献1】日本粉体工業技術協会編,「造粒ハンドブック」,オーム社,1991年3月

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、新規材料として有利に用いることが出来る中空・球状炭酸カルシウム粒子を提供することであり、また、そのような中空・球状炭酸カルシウム粒子を簡易な手法により製造し得る方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

そして、本発明は、上述せる如き課題を解決するために、大きさが5~50nmの炭酸カルシウム結晶からなる多孔質の殻にて構成されていることを特徴とする中空・球状炭酸カルシウム粒子を、その要旨とするものである。

【0010】

ここで、かかる中空・球状炭酸カルシウム粒子は、一般に、その直径が1~10μmであり、また、前記殻を構成する炭酸カルシウム結晶は、バテライト相である。

【0011】

一方、本発明は、上述せる如き中空・球状炭酸カルシウム粒子を有利に得るべく、カルシウム塩とアンモニアを溶解せしめてなる水溶液中に、炭酸ガスを主成分とするガスの気泡であって、大きさが100μm以下のものを吹き込むことにより、該気泡と前記水溶液との界面においてカルシウムイオンと炭酸イオンとを反応させ、炭酸カルシウムの微細結晶からなる多孔質な殻を形成することを特徴とする中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法をも、その要旨とするものである。

20

【0012】

なお、そのような中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法において、有利には、前記水溶液のpHは8~13とされ、また、前記水溶液の温度は25~30とされるのである。

【発明の効果】

30

【0013】

このように、本発明の中空・球状炭酸カルシウム粒子にあっては、微細な炭酸カルシウム結晶からなる多孔質の殻にて構成されているところから、そのような粒子単体としてのみならず、その殻の内部の空間に種々の物質を充填してなるものについても、様々な分野における新規材料として利用することが可能であり、例えば、バイオマテリアル、分子フィルター、触媒保持材料、ドラッグデリバリー関連材料等としての研究、応用が工業的に期待されるのである。

【0014】

また、本発明に従う中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法によれば、上述の如き特徴を有する中空・球状炭酸カルシウム粒子を、簡易な手法にて製造することが可能であるところから、中空・球状炭酸カルシウム粒子を、工業的に有利に製造することが可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

ところで、本発明の中空・球状炭酸カルシウム粒子を製造するに際しては、先ず、カルシウム塩とアンモニアとを溶解せしめてなる水溶液が調製されることとなるが、ここで、本発明において用いられるカルシウム塩は、水溶性のものであれば、如何なるものであっても用いることが出来る。そのような水溶性カルシウム塩としては、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム等を例示することが出来、それらの中でも、特に塩化カルシウムが好適に用いられ得る。

50

## 【 0 0 1 6 】

なお、本発明において塩化カルシウムを用いる場合、固体の塩化カルシウムは勿論のこと、石灰工業で排出される石灰石洗浄スラッジ（ $\text{CaCO}_3$  を 70 ~ 90 wt % の割合で含有。）を塩酸で処理し、精製することにより得られる塩化カルシウム水溶液についても用いることが可能であり、このような石灰石洗浄スラッジを利用することにより、カルシウム資源の有効利用を図ることが出来る。

## 【 0 0 1 7 】

また、かかる水溶性のカルシウム塩と共に溶解せしめられるアンモニアは、気体のアンモニアであっても、また、その水溶液（アンモニア水）であっても、用いることが可能である。具体的には、気体のアンモニアを用いる場合には、蒸留水（又は水溶性カルシウム塩の水溶液）に気体のアンモニアを吹き込む手法等が、また、アンモニア水を用いる場合には、蒸留水（又は水溶性カルシウム塩の水溶液）にアンモニア水を添加する手法等が、採用されることとなる。そのような各手法の中でも、特に、得られる水溶液中のアンモニア濃度を容易に調整し得る観点から、アンモニア水を添加する手法が、有利に用いられるのである。

## 【 0 0 1 8 】

ここで、カルシウム塩とアンモニアとが溶解せしめられた水溶液にあっては、その pH が低すぎたり、或いは高すぎたりすると、後述の如き、水溶液と炭酸ガスを主成分とするガスの気泡との界面における、カルシウムイオンと炭酸イオンとの反応において、炭酸カルシウムのバテライト相の微細結晶が析出せず、中空の炭酸カルシウム粒子を生成しない恐れがあるところから、かかる水溶液の pH は、好ましくは 8 ~ 13 の範囲内となるように、公知の pH 調整剤を用いて調整されることとなる。そのような pH 調整剤としては、例えば、塩酸等を用いることが出来る。

## 【 0 0 1 9 】

また、このような pH 調整剤の他にも、生成する中空粒子の大きさ（粒子径）のコントロール、バテライト相の保持、中空粒子を構成する殻の保持等を目的として、界面活性剤、水溶性高分子、無機物等を水溶液に添加することも、可能である。

## 【 0 0 2 0 】

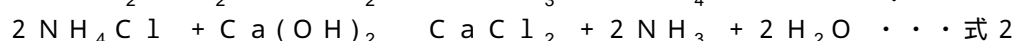
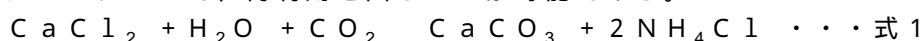
そして、本発明に従う中空・球状炭酸カルシウム粒子の製造方法においては、上述の如くして調製された水溶液中に、炭酸ガスを主成分とするガスの気泡であって所定大きさのもの（以下、単に気泡とも言う。）が吹き込まれることとなるのである。

## 【 0 0 2 1 】

すなわち、カルシウム塩とアンモニアとを溶解せしめてなる水溶液中に、炭酸ガスを主成分とするガス（以下、単に炭酸ガスとも言う。）の気泡であって所定大きさのものを吹き込むと、かかる気泡と水溶液との界面において、気泡中の二酸化炭素に由来する炭酸イオン（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）と水溶液中に存在するカルシウムイオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）とが反応して、炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）を生成する。この反応が、気泡と水溶液との界面において進行することによって、炭酸カルシウムの結晶（バテライト相）が成長すると共に、隣接する炭酸カルシウム結晶同士が結合し、以て、大きさが 5 ~ 50 nm 程度の微細な炭酸カルシウム結晶からなる多孔質の殻にて構成され、内部に空洞を有する中空・球状炭酸カルシウム粒子が、生成せしめられることとなるのである。

## 【 0 0 2 2 】

要するに、カルシウム塩として塩化カルシウムを用いた場合において、塩化カルシウム及びアンモニアが溶解せしめられた水溶液中に、炭酸ガスを主成分とする気泡を吹き込むと、下記式 1 に示す反応式に従って、炭酸カルシウム粒子が生成せしめられることとなるのである。なお、炭酸カルシウムと共に生成する塩化アンモニウムについては、下記式 2 に示したように、消石灰（ $\text{Ca(OH)}_2$ ）と反応させることによって、塩化カルシウム及びアンモニアとして、再利用を図ることが可能である。



10

20

30

40

50

## 【0023】

ここで、水溶液中に吹き込まれる気泡が大きすぎると、気泡と水溶液との界面において、カルシウムイオンと炭酸イオンとの反応が効果的に進行せず、その結果、中空・球状炭酸カルシウム粒子を形成しない恐れがあるところから、水溶液中に吹き込まれる気泡の大きさは、100 μm以下、好ましくは50 μm以下、更に好ましくは20 μm以下となるように、設定されることとなる。なお、このような大きさの気泡を水溶液中に吹き込む際には、例えば、水溶液の入った反応容器内に、ガス導入管が組み付けられた多孔体（フィルター）を設置し、かかるガス導入管に、炭酸ガスを主成分とするガスを所定の流量にて通じることにより、水溶液中に気泡を分散させる等の手法が、採用されることとなる。

## 【0024】

また、上述の如くして水溶液中に気泡を吹き込む際に、かかる水溶液の温度が高すぎたり、或いは低すぎたりすると、バテライト相以外の結晶相の炭酸カルシウムが析出して、中空粒子の生成効率が低下する恐れがあるところから、水溶液中への気泡の吹き込みは、一般に、水溶液の温度が25～30 程度に保持された状態において、実施されることとなる。

## 【0025】

さらに、特徴的な反応容器を用いたり、反応容器内の水溶液に超音波振動を加える等によって、中空・球状炭酸カルシウム粒子の収率を向上せしめることが可能である。

## 【0026】

そして、一定時間、気泡を吹き込んだ後、水溶液中に析出した析出物（炭酸カルシウム）をフィルター等を用いて回収し、乾燥することにより、大きさが5～50 nm程度の微細な炭酸カルシウム結晶からなる多孔質の殻にて構成される中空・球状炭酸カルシウム粒子が、得られるのである。

## 【0027】

なお、本発明の製造方法に従えば、適切な条件を選択することによって、その殻の一部に孔が開いた状態の中空粒子、換言すれば、殻内部の空洞と外部との間に連通孔を有する中空・球状炭酸カルシウム粒子も製造することが出来る。特に、かかる連通孔の直径が中空粒子自身の直径と略同じであって、中空・球状粒子が二つに分断されたような椀状型の粒子も、製造可能である。このような椀状型粒子についても、本発明の中空・球状粒子に含まれるものとする。

## 【実施例】

## 【0028】

以下に、本発明の代表的な実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

## 【0029】

## 実験例 1

濃度が0.1 mol/lの塩化カルシウム水溶液500 mlに、25%アンモニア水を15 ml加えて混合した後、塩酸を適量滴下して、pHが9.8の水溶液を調製した。次いで、得られた水溶液を反応容器内にて27 に保ち、且つ攪拌しながら、かかる水溶液中に炭酸ガスの気泡を10分間吹き込んだ。なお、この炭酸ガス気泡の吹き込みは、反応容器内に設置された木製のフィルターに、ガス導入管を通じて炭酸ガスを供給することによって実施され、その炭酸ガスの供給量（流量）は3 l/minであった。また、水溶液中に吹き込まれた炭酸ガス気泡の大きさは、約3～5 μmであった。そして、析出物をフィルターにて回収し、乾燥させた。

## 【0030】

そして、析出物をフィルターにて回収し、乾燥させた後、得られた析出物について、走

10

20

30

40

50

査型電子顕微鏡 (SEM) にてその形態を観察すると共に、X線回折パターンを測定した。得られた析出物 (粒子) のSEM写真を図1 (a) として、また、その一部を破損させた析出物 (粒子) のSEM写真を図1 (b) として、それぞれ示すと共に、析出物のX線回折パターンを、図2として示す。

#### 【0031】

##### 実験例 2

濃度が  $0.1 \text{ mol/l}$  の塩化カルシウム水溶液  $500 \text{ ml}$  に、25%アンモニア水を  $15 \text{ ml}$  加えて混合した後、塩酸を適量滴下し、pHが13の水溶液を調製した後、かかる水溶液中に、実験例1と同様の手法により、炭酸ガス気泡を吹き込んだ。なお、この炭酸ガス気泡の吹き込みは、炭酸ガスの供給量 (流量) を  $1 \text{ l/min}$  とした以外は、実験例1と同じ条件にて実施し、また、水溶液中に吹き込まれた炭酸ガス気泡の大きさも、実験例1と同程度であった。そして、得られた析出物をフィルターにて回収し、乾燥させた後、SEM装置にてその形態を観察すると共に、X線回折パターンを測定した。得られた析出物のSEM写真を図3として、また、析出物のX線回折パターンを図4として、それぞれ示す。

10

#### 【0032】

##### 実験例 3

濃度が  $0.1 \text{ mol/l}$  の塩化カルシウム水溶液  $500 \text{ ml}$  に、25%アンモニア水を  $15 \text{ ml}$  加えて混合した後、塩酸を適量滴下し、pHが10.5の水溶液を調製した後、かかる水溶液中に、実験例1と同様の手法により、炭酸ガス気泡を吹き込んだ。なお、この炭酸ガスの吹き込みは、水溶液の温度を  $37$  に保持しながら実施した点以外は、実験例1と同じ条件にて行ない、水溶液中に吹き込まれた炭酸ガス気泡の大きさも、実験例1と同程度であった。そして、得られた析出物をフィルターにて回収し、乾燥させた後、SEM装置にてその形態を観察した。得られた析出物のSEM写真を、図5として示す。

20

#### 【0033】

図1乃至図5からも明らかのように、本発明に従って、塩化カルシウム水溶液に炭酸ガス気泡を吹き込むと、大きさが  $5 \sim 50 \text{ nm}$  程度の微細なバテライト結晶からなる多孔質の殻にて構成されている中空・球状炭酸カルシウム粒子を生成することが、確認された。また、図3に示されているように、実験例2の条件においては、微細なバテライト結晶からなり、内部の空洞と外部との間に連通孔を有する殻にて構成されている、略球状の中空炭酸カルシウム粒子を生成することが、認められた。更に、水溶液の温度を  $37$  に保持した状態にて炭酸ガス気泡を吹き込んだ実験例3にあっては、微細なバテライト結晶からなる中空・球状炭酸カルシウム粒子に混じって、立方状のカルサイト結晶が生成していることが、確認されたのである。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1 - A】実験例1において得られた粒子のSEM写真である。

【図1 - B】実験例1において得られた粒子であって、その一部を欠損させたもののSEM写真である。


【図2】実験例1において得られた粒子のX線回折パターンである。

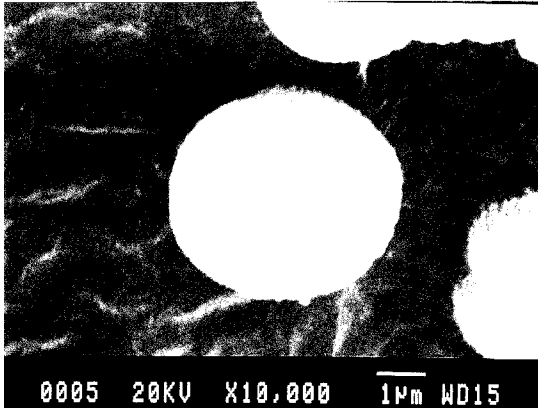
40


【図3】実験例2において得られた粒子のSEM写真である。

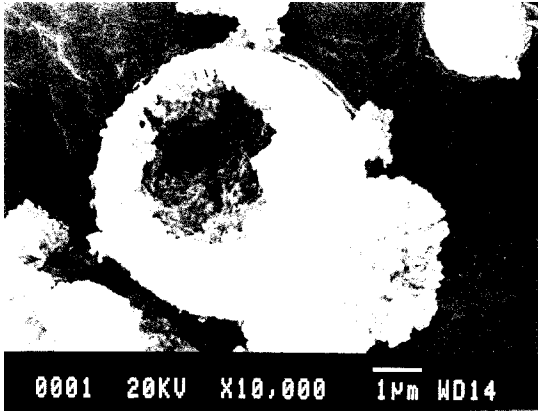
【図4】実験例2において得られた粒子のX線回折パターンである。


【図5】実験例3において得られた粒子のSEM写真である。

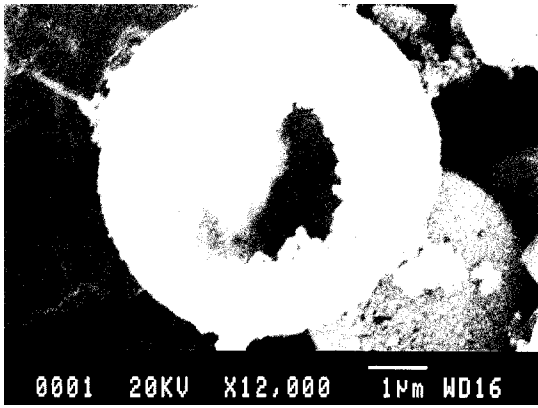
【 1 - A】




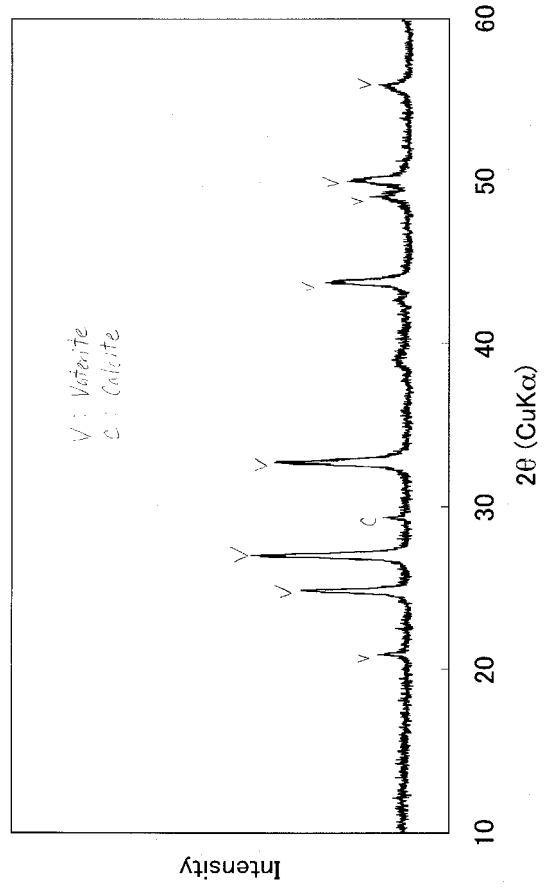
【 1 - B】




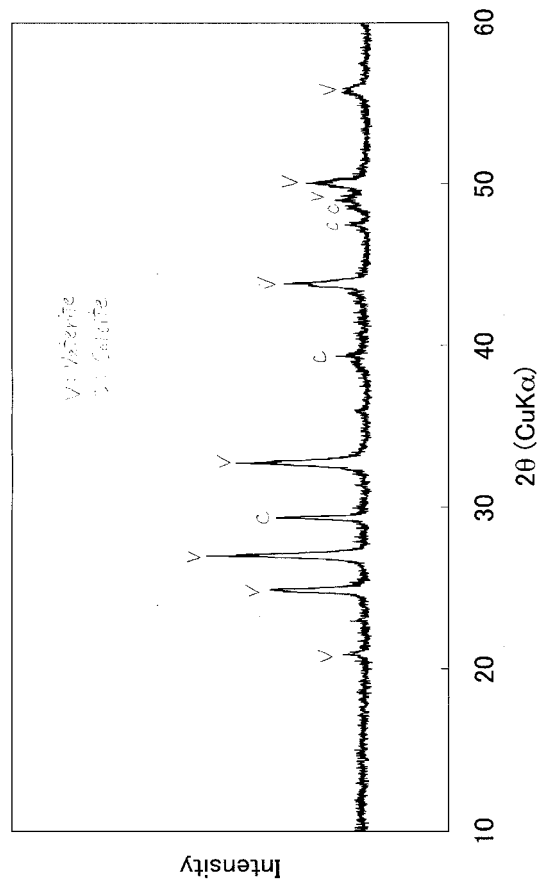
【 3】



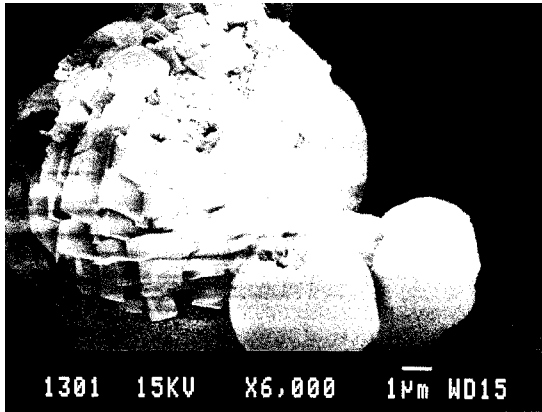
【 2】



【 4】



【 5 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 富岡 達也

愛知県名古屋市中川区明德町2-7 パストラルハイム明德3-301

(72)発明者 加藤 喜久

愛知県津島市葉苅町字南町104番地

審査官 岡本 恵介

(56)参考文献 特開平06-127938(JP,A)

特表2001-501905(JP,A)

特開平05-294616(JP,A)

特開平04-046013(JP,A)

特開平03-014696(JP,A)

特開平02-153819(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00-17/00

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)

CAplus(STN)