

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6129603号
(P6129603)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int.Cl.

C01B 11/06 (2006.01)

F 1

C01B 11/06

A

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-59363 (P2013-59363)
 (22) 出願日 平成25年3月22日 (2013.3.22)
 (65) 公開番号 特開2014-169215 (P2014-169215A)
 (43) 公開日 平成26年9月18日 (2014.9.18)
 審査請求日 平成28年1月20日 (2016.1.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-21425 (P2013-21425)
 (32) 優先日 平成25年2月6日 (2013.2.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
 (72) 発明者 岩田 登一
 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
 社カネカ内
 (72) 発明者 西海 黒
 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
 社カネカ内
 (72) 発明者 時本 博臣
 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
 社カネカ内
 審査官 飯濱 翔太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩素酸ナトリウムの含有量が、200 ppm以下であり、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の表面又は内部に含まれる水和水以外の含水率が、2.5重量%以下である次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶。

【請求項2】

前記次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の表面又は内部に含まれる水酸化ナトリウムの濃度が、0.01~0.8重量%である、請求項1に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶。

【請求項3】

前記次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶に含まれる塩化ナトリウムが、1.5重量%以下である請求項1又は2に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶。

【請求項4】

水酸化ナトリウム水溶液と塩素ガスを反応させて母液を得る第1工程と、
 前記母液から塩化ナトリウムを固液分離する第2工程と、
15~25の冷却開始温度に設定した前記母液に、種晶を添加する第3工程と、
0~12の冷却終了温度まで、1~10/時間の冷却速度で前記母液を冷却し、次亜
 塩素酸ナトリウム5水和物結晶を析出させる第4工程と、
 次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶から次亜塩素酸ナトリウムを固液分離する第5工程と
 を備える次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造方法。

10

20

【請求項 5】

前記第3工程での母液中の有効塩素濃度は20%以上である、請求項4に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造方法。

【請求項 6】

前記第4工程での冷却速度は1~5.5 /時間である、請求項4又は5に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶および、その製造方法に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)は、漂白効果、殺菌効果などに優れることから、上下水道用、温泉施設用、プール用、家庭用などの消毒用薬剤として多用されている。さらに次亜塩素酸ナトリウムは、製紙工業用、繊維工業用などの漂白用薬剤、各種工業用における排水処理用薬剤、又は、各種工場のプラント冷却循環水系、廃水処理水系などで発生するスライム障害(藻類、細菌類などによるスライム発生により、熱効率の低下、通水配管の閉塞などの障害)を防止するスライム洗浄剤などの広汎な用途で使用されている。また、次亜塩素酸ナトリウムの酸化作用は有機合成の分野にも利用されており、広く医薬品や農薬などの製造に次亜塩素酸ナトリウムは用いられている。

20

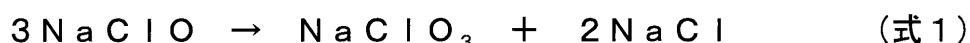
【0003】

中でも上水用途において、次亜塩素酸ナトリウムは、大腸菌など各種の雑菌の消毒に使用する浄水用薬剤として、極めて重要な役割を果している。また、上水道用の水は、飲用水に使用されることから、水道規格によって浄水用薬品質が厳しく管理されている。そしてWHOの勧告などによって、その浄水用薬剤規格が益々厳しくなってきている。近年、浄水用薬剤に係る水道規格においては、浄水中に含有される臭素酸および塩素酸の濃度規格が強化されており、特に塩素酸ナトリウム(NaClO₃)の濃度が厳しく制限されている。

【0004】

しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムは、常温において下記式1の不均化反応を生じるため、徐々に塩素酸ナトリウム濃度が増加していく。

30

【0005】**【化1】****【0006】**

この不均化反応は温度が高いほど促進されるため、以下のような方法が水道技術として確立している。次亜塩素酸ナトリウムは、通常は製造所の製品保管タンク、輸送時のローリー車、受け入れ先タンクなどによって約20℃以下に冷却され、ある程度の長期間保管される。また別の方法として、次亜塩素酸ナトリウムは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の濃度を低下させて、不均化反応による分解速度を遅くして保管される。

40

【0007】

次亜塩素酸ナトリウム供給メーカーにとって、これら方法で次亜塩素酸ナトリウムを保管することは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液保管タンクの冷却設備コスト及び冷却ランニングコスト、次亜塩素酸ナトリウム水溶液製品を冷却しながら輸送するコストを高くし、製品コストの上昇を引き起こす要因となっている。さらに、各水道局においても、消毒用薬剤保管タンクの冷却、温度管理、塩素酸ナトリウムの濃度管理などに過大な人的コスト、検査コストを必要とすることが、上水コストの削減のネックとなっている。

【0008】

50

一方、次亜塩素酸ナトリウム結晶には、1水和物、2.5水和物、5水和物、6水和物が知られている。それぞれの水和物の融点は、約80、約60、約30、約20となり、水和の進行と共に低融点となる。例えば、比較的製造が容易な高濃度水酸化ナトリウム水溶液を原料とする5水和物には、常温で融解し易く、潮解性があつて液体化し易く、空気雰囲気あるいは窒素雰囲気下でも容易に分解が進行するという問題点がある。結晶形態での保管であれば、液状形態の製品に対して大きく体積を低減できるため、冷却コスト、輸送コストなどが大幅に削減できるというメリットがあるにもかかわらず、この分解性のために、各種の水和物結晶を製造しても、結晶そのものを輸送したり、販売したりするという事業形態は採用できなかった。

【0009】

10

次亜塩素酸ナトリウムの分解を抑制するための工夫は過去にも取組まれている。例えば、特許文献1には、次亜塩素酸ナトリウム5水和物を融解して得た濃厚次亜塩素酸ナトリウム溶液に、水酸化ナトリウム（固形）およびリン酸アルカリ水溶液を添加混合して、次亜塩素酸ナトリウム2.5水和物を主体とする結晶を晶出させることが開示されている。

【0010】

また、特許文献2には、2.5水和物を主成分とする次亜塩素酸ナトリウムの湿潤結晶を乾燥する際、該水和物に高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、二段階の乾燥温度で乾燥して得られる、水酸化ナトリウムを含有する2.5水和物結晶が開示されている。

【0011】

20

さらに、特許文献3には、次亜塩素酸ソーダ5水和物の製造方法が開示されているが、その5水和物結晶は、水に溶解されて有効塩素12%程度の水溶液とされて市場に供給されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特公昭49-010919号公報

【特許文献2】特公昭49-028354号公報

【特許文献3】特許第4211130号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0013】

水溶液状態での保管・輸送には、ローリー車、温度管理可能な保管用タンクなどの設備が必要であり、また温度管理のための付帯設備が必要になるなど、消毒のためのコストが過大になるという課題があった。また、濃度の制限が厳格化している塩素酸ナトリウムは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を保管している間に次亜塩素酸ナトリウムが徐々に分解して生成するため、製造元、あるいは浄水場で品質管理を厳重にする必要があり、品質管理のためのコストも高くなるという課題があった。例えば、水溶液保管では、水溶液濃度を薄くしても、1ヶ月以上保管すると塩素酸ナトリウムの濃度が高くなり、消毒に使用できなくなるため、その濃度管理に細心の注意を払う必要があり、その管理に手間がかかるという問題点があった。一方、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶は、上述の様に、空気雰囲気あるいは窒素雰囲気下でも容易に分解が進行するという課題があり、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を製造して、それを輸送・販売するという事業形態は採用できなかった。

40

【0014】

本発明の課題は、健康への有害性が問題視されている塩素酸ナトリウムの含有量が低減された次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

(1)

本発明にかかる次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶では、塩素酸ナトリウムの含有量が

50

200 ppm以下である。

【0016】

この次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶は、健康への有害性が問題視されている塩素酸ナトリウムの含有量が低減されているため、浄水用薬剤として好適に用いることができる。

【0017】

(2)

(1)に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶では、該結晶の表面もしくは内部に含まれる水酸化ナトリウム成分が0.01~0.8重量%である。

【0018】

10

酸性分による分解をふせぐためにpHを10程度で維持する必要があるためNaOHの添加は必要であるが、多く添加しすぎるとNaOHの潮解性により含水率が上昇し、不均化による分解を促進してしまう。すなわちNaOHを適量添加することで貯蔵安定性が向上する。

【0019】

(3)

(1)又は(2)に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶では、表面もしくは内部に含まれる水和水以外の含水率が2.5重量%以下である。

【0020】

20

水和水以外の水分による溶解は、不均化反応および分解反応の加速を促す。すなわち水和水以外の含水率を低減することで貯蔵安定性が向上する。

【0021】

(4)

(1)~(3)のいずれかに記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶では、表面もしくは内部に含まれる塩化ナトリウムの含有量が1.5重量%以下である。

【0022】

塩化ナトリウムを含有することで、酸化剤等などの有機合成原料として用いる際に副反応が起きる可能性がある。すなわち、塩化ナトリウムの含有量を低減することで、精密な有機合成反応にも適用できる。

【0023】

30

(5)

本発明にかかる次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造方法は、水酸化ナトリウム水溶液と塩素ガスを反応させて母液を得る第1工程と、母液から塩化ナトリウムを固液分離する第2工程と、母液に種晶を添加しても次亜塩素酸ナトリウム5水和物および塩素酸ナトリウムが析出しない冷却開始温度に設定した母液に、種晶を添加する第3工程と、次亜塩素酸ナトリウム5水和物が析出し、かつ、塩化ナトリウムが析出しない冷却終了温度まで、1~20℃/時間の冷却速度で母液を冷却し、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を析出させる第4工程と、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶から次亜塩素酸ナトリウムを固液分離する第5工程とを備える。

【0024】

40

第3工程において、種晶を添加しても次亜塩素酸ナトリウム5水和物および塩素酸ナトリウムが析出しない冷却開始温度にて種晶を添加することで、塩素酸ナトリウムの析出を防ぎ、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の純度を高めることができる。また、第4工程において次亜塩素酸ナトリウム5水和物が析出し、かつ、塩化ナトリウムが析出しない冷却終了温度まで、1~20℃/時間の冷却速度で冷却することで結晶は成長し、サイズが大きく、脱水性に優れた結晶となる。すなわち本製造方法では塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、および含水率(水和水を除く)を低減することができる。

【0025】

(6)

(5)に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造方法は、第3工程における母

50

液中の有効塩素濃度は 20 %以上であり、冷却開始温度が 15 ~ 25 である。

【0026】

続く第4工程での晶析速度を大きくし、収量を増加するために種晶の添加は有効である。第3工程で製造する次亜塩素酸ナトリウム水溶液の濃度において、種晶を添加しても次亜塩素酸ナトリウム5水和物および塩素酸ナトリウムが析出しない温度(冷却開始温度)が、15~25である。また、この温度であれば、過剰な結晶化熱発生による次亜塩素酸ナトリウム5水和物の分解といった不具合を抑制でき、余剰な塩化ナトリウム副生を抑制できる。すなわち、本製造方法では塩素酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムの含有量が少ない次亜塩素酸ナトリウム5水和物を高収率で得ることができる。

【0027】

10

(7)

(6)に記載の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造方法は、冷却終了温度が、0~12である。

【0028】

第4工程の冷却終了温度を0~12とすることで塩化ナトリウムの析出を抑制することができる。すなわち、本製造方法では塩化ナトリウムの含有量が少ない次亜塩素酸ナトリウム5水和物を得ることができる。

【発明の効果】

【0029】

20

本発明によって、塩素酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムの含有量が極めて少なく、3カ月以上の長期に亘って安定な次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を製造でき、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を販売・輸送することにより、従来の水溶液販売に比較して、大幅な省エネルギーを達成することができる。

【0030】

また、消毒が必要な現地で、当該保存結晶を水に溶解して、浄水消毒用次亜塩素酸ナトリウム水溶液として使用する際、保管・輸送時に分解・副生する塩素酸ナトリウム含有量を大幅に低減できる。さらに、結晶形態であるため、輸送が簡便であり、水溶液の輸送が困難な簡易水道事業所など全世界の使用場所で簡便に消毒用薬剤を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

30

【図1】本発明に係る次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の製造工程フローを概略図として示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶は、健康への有害性の観点から、塩素酸ナトリウムの含有量が200 ppm以下で好ましくは190 ppm以下、さらに好ましくは180 ppm以下である。また、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の表面又は内部の水酸化ナトリウムの含有量は、0.01~0.8重量%が好ましく、貯蔵安定性の観点から、0.02~0.3重量%がより好ましく、0.03~0.1重量%がさらに好ましい。塩化ナトリウムの含有量は、1.8重量%以下が好ましく、有機合成反応への使用時の副反応抑制の点から、1.7重量%以下がより好ましく、1.5重量%以下がさらに好ましい。

40

【0033】

次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の表面又は内部に含まれる水和水以外の含水率は、2.5重量%以下であることが好ましく、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の貯蔵安定性を向上させる点から、2.4重量%以下がより好ましく、2.3重量%以下がさらに好ましい。

【0034】

次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶は、含水率を低減させると共に、不純物である塩素酸ナトリウム及び塩化ナトリウムの含有量を低減させて、結晶の純度を高くすることで、

50

次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶の分解をより抑制することができる。ただし、本発明の次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶に含まれるものは塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよび塩化ナトリウムに限定されるものではなく、これら以外のものが含まれても構わない。なお、臭素酸ナトリウムを含有していても構わないが、臭素酸ナトリウムを含有していないことが好ましい。臭素酸ナトリウムを含有していない次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶は、例えば、特許第 4308810 号にある製造方法によって得られる塩素ガスを使用して作製される。

【0035】

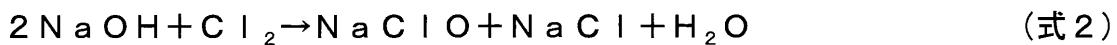
図 1 に示すように、本発明の次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶の製造方法は、反応工程（第 1 工程）と、NaCl 分離工程（第 2 工程）と、種晶添加工程（第 3 工程）と、晶析工程（第 4 工程）と、固液分離工程（第 5 工程）とを含む。ただし、第 1 ~ 第 5 工程に限定するものではなく、これら以外の工程が入っても構わない。たとえば第 5 工程の後に次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物の結晶を乾燥させる工程が入っても構わない。以下、各工程について詳しく説明する。

反応工程（第 1 工程）

反応工程では、水酸化ナトリウム水溶液と塩素ガスを反応させて、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を得る。本発明では塩素化反応する反応工程において、32 ~ 38 % の水酸化ナトリウム水溶液を使用することが好ましい。この範囲であれば、下記式 2 で示す塩素化反応による次亜塩素酸ナトリウムの生成速度を高く維持でき、かつ、不均化反応に基づく塩素酸ナトリウムの生成を極めて少なく制御でき、塩素酸ナトリウム含有量の少ない次亜塩素酸ナトリウム水溶液を製造できる。

【0036】

【化 2】



【0037】

反応工程に使用するこの水酸化ナトリウム水溶液は、次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶の分解を促進する炭酸水素ナトリウムの生成を抑制するために、極力大気との接触を制限した原料とすることが好ましく、塩素化反応も大気との接触がない系で実施することがより好ましい。

【0038】

本発明では反応工程における反応温度は、特に限定されないが、22 ~ 26 ℃ とすることが好ましい。この範囲であれば、塩素化反応がスムーズに進行し、かつ、不均化反応に伴う塩素酸ナトリウムの生成を大幅に抑制することができる。

【0039】

塩素酸ナトリウム含有量の極めて少ない次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶を製造するには、不均化反応を抑制すると共に、過塩素化反応を抑制することが重要であり、これらの反応のバランスを取ることが重要である。

NaCl 分離工程（第 2 工程）

NaCl 分離工程では、次亜塩素酸ナトリウム水溶液から塩化ナトリウムを固液分離し、晶析の母液とする。具体的には、塩素化されて生成した次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、副生した塩化ナトリウム結晶を多量に含有する。そこで NaCl 分離工程では、特に限定されないが、例えば、遠心分離機によって固液分離する。

【0040】

この次亜塩素酸ナトリウム水溶液には、原料として用いた水酸化ナトリウムが 0 ~ 約 0.3 % 以下含まれている場合があるが、晶析した次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶の分解を抑制するには不十分である。そこで本工程において、水酸化ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウム水溶液に添加することで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（母液）中の水酸化ナトリウムの濃度を 2.0 ~ 5.0 % とすることが好ましい。この範囲に母液中の水

10

20

30

40

50

酸化ナトリウムの濃度を調整することにより、晶析後の次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の表面近傍に水酸化ナトリウムを効率的に分配でき、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の分解を長期間抑制することができる。

【0041】

ここで使用する水酸化ナトリウム水溶液は、水酸化ナトリウムの濃度が45%以上である水溶液が好ましい。すなわち、塩素化反応によって低下した反応系のpHを高pH(10以上)に維持することが結晶の分解抑制に有効である。

【0042】

次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の表面近傍に水酸化ナトリウムを存在せしめるにあたっては、晶析後の固液分離工程(第5工程)にて水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する、又は、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶に水酸化ナトリウム固体粉末を配合・添加する等の手法が想定される。しかし、高濃度水酸化ナトリウム水溶液での洗浄は設備的な不具合が発生する可能性がある。また、低濃度水酸化ナトリウム水溶液での洗浄では収率が低下するという問題が発生する。水酸化ナトリウム固体粉末を配合・添加する方法では、水酸化ナトリウム結晶の融解熱が発生し、その熱により次亜塩素酸ナトリウム5水和物が分解するといった不具合を生じる。よって、上記の水酸化ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウム水溶液に添加することで、晶析に用いる次亜塩素酸ナトリウム水溶液(母液)中の水酸化ナトリウムの濃度を2.0~5.0%とすることが、最も好ましい方法である。

種晶添加工程(第3工程)

【0043】

本発明では前処理(第2工程)を施した次亜塩素酸ナトリウム水溶液(母液)を晶析装置に導入して晶析を行う。母液中の有効塩素濃度は20%以上が好ましく、晶析の効率の観点から、23%以上がより好ましく、26%がさらに好ましい。

晶析速度を上げる目的で少量の種晶を使用することができる。種晶を投入する条件として、母液に種晶を添加しても次亜塩素酸ナトリウム5水和物および塩素酸ナトリウムが析出しない冷却開始温度に設定した母液に、種晶を投入することが好ましい。具体的には、冷却開始温度(母液の温度)が15~25の際に種晶を投入することが好ましい。この温度であれば、次亜塩素酸ナトリウム水溶液に種晶を添加しても次亜塩素酸ナトリウム5水和物および塩素酸ナトリウムが析出せず、かつ、過剰な結晶化熱発生による次亜塩素酸ナトリウム5水和物の分解を抑制でき、余剰な塩化ナトリウムの副生を抑制できる。晶析するまでに種晶が溶解することを考慮すると、種晶を添加する冷却開始温度は、16~23がより好ましく、さらに好ましくは17~20である。

晶析工程(第4工程)

【0044】

本発明では、晶析を一定温度では行わず、一定の冷却速度で冷却しながら晶析を行う。冷却速度は1~20/時とするのが好ましい。この範囲であれば、塩素酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムの共晶を防ぐだけでなく、晶析装置壁面に付着する結晶スケールを防止でき、微細結晶生成による攪拌動力増大および固液分離の際の脱液性の悪化などを防止できる。また、生産性に影響しない程度の速度で、母液を冷却できる。これらの最適なバランスをとるために、冷却速度は、2~15/時がより好ましく、3~10/時がさらに好ましい。

【0045】

晶析の際の攪拌は、攪拌翼先端速度を0.2~3m/秒とすることが好ましい。この範囲を選択することにより、晶析装置壁面に付着する結晶スケールを防止でき、微細結晶生成による攪拌動力増大、固液分離の際の脱液性の悪化などを防止できる。また、この範囲を選択することにより、十分な冷却速度を確保することができ、生産性を確保できる。これらの最適なバランスをとるために、攪拌翼先端速度は、0.3~2m/秒の先端速度が特に好ましい。

【0046】

晶析工程において最終到達する温度(冷却終了温度)は、次亜塩素酸ナトリウム5水和

10

20

30

40

50

物が析出し、かつ、塩化ナトリウムが析出しない温度が好ましい。具体的には、本工程において最終到達する温度（冷却終了温度）は、0～12℃が好ましい。この温度であれば、適度なスラリー粘度を維持でき、次工程の固液分離（第5工程）が容易になる。到達温度が低いと、塩化ナトリウム結晶の副生が増加し、また冷却に要するエネルギーが過剰になる。一方、冷却終了温度が高いと、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の生成が不十分で、生産効率が低下する。このバランスから、冷却終了温度は、2～10℃であることがより好ましく、3～7℃であることがさらに好ましい。

固液分離工程（第5工程）

【0047】

本発明では、晶析工程で得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を含むスラリーを遠心分離機などの固液分離装置を用いて、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶から次亜塩素酸ナトリウムを固液分離し、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を得る。

10

【0048】

固液分離工程において、過剰な遠心力が加えられたり、過剰に長い濾過時間であつたりすると、固液分離中に次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の温度が上昇し、融解、分解する懸念が増大する。そのため、遠心分離機の遠心力の範囲は、200G～400Gが好ましく、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の温度上昇を抑制する観点から、270G～350Gがより好ましく、250G～300Gがさらに好ましい。また、濾過時間は1～15分が好ましく、2～10分がより好ましく、3～8分がさらに好ましい。

【実施例】

20

【0049】

以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお以下の実施例および比較例において、%は特に断らない限り重量基準である。

【0050】

次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の物性、有効塩素濃度および含有される水酸化ナトリウム、塩素酸ナトリウム、塩化ナトリウムの濃度は以下の方法で定量した。

【0051】

(試料1調整)

測定する次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を正確にコニカルビーカーにXg量りとり、Ygの水で溶解し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を作成し、試料1とした。

30

【0052】

(試料2調整)

試料1を10mLホールピペットで正確に250mLメスフラスコに秤量し、純水を標線まで加え、よく振り混ぜ、試料2とした。

【0053】

(試料3調整)

100mLメスフラスコに純水を20～30mL事前に入れておき、試料1をマイクロピペットで正確に2mL採取する。3%過酸化水素水溶液を10mL加え、よく振り混ぜ次亜塩素酸ナトリウムを全て分解させたのち、純水を標線まで加え、よく振り混ぜ、試料3とした。

40

【0054】

(比重)

試料1を25mLホールピペットで正確にコニカルビーカーにとり、重量Zgを測定し、以下に示した式3を用いて、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の比重（以下、「SG」ともいう）を求めた。

【0055】

【数1】

$$[\text{比重SG (g/mL)}] = Z (\text{g}) \div 25 \text{ (mL)} \quad (\text{式3})$$

【0056】

(有効塩素濃度)

ビーカーに試料2を正確に10mL入れ、続いて10%ヨウ化カリウム水溶液と10%酢酸水溶液を25mLずつ添加し、1/10Nチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。液の色が褐色から淡黄色に変わったときに、デンプン水溶液を3滴ほど加え、再度1/10Nチオ硫酸ナトリウム水溶液で液の色が褐色から無色に変わるまで滴定した。この際、要した1/10Nチオ硫酸ナトリウム水溶液の量をA mLとし、先の測定で得られた比重と合わせて以下の式4に代入することで次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶中の有効塩素濃度を求めた。

【0057】

【数2】

[有効塩素濃度(%)]

$$= \left[\frac{(35.45 \times 0.1 \times A \div (10 \div 250 \times 10)) \times ((X+Y) \div SG)}{1000} \right] \div X \times 100 \quad (\text{式4})$$

10

20

【0058】

(水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウム濃度)

ビーカーに試料1を正確に25mL入れ、3%過酸化水素水溶液を徐々に加え、反応による酸素ガス生成停止時点で3%過酸化水素水溶液の添加をやめた。よく振り混ぜた後、フェノールフタレイン液を1、2滴加え、1/10N硫酸水溶液で赤色が消えるまで滴定した。この際、要した1/10N硫酸水溶液の量をB mLとした。

続いてメチルオレンジ液を2滴加え、1/10N硫酸水溶液で薄紅色を呈するまで滴定した。この際、要した1/10N硫酸水溶液の量をC mLとし、先の測定で得られたSGと合わせてB、Cの値を以下の式5及び式6に代入することで次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶中の水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウムの濃度を求めた。

30

【0059】

【数3】

[水酸化ナトリウム濃度(%)]

$$= \left[\frac{(40 \times 0.1 \times (B-C) \div 25) \times ((X+Y) \div SG)}{1000} \right] \div X \times 100 \quad (\text{式5})$$

40

【0060】

【数4】

[炭酸ナトリウム濃度%]

$$= \left[\frac{(53 \times 0.1 \times (2 \times C) \div 25) \times ((X+Y) \div SG)}{1000} \right] \div X \times 100 \quad (\text{式6})$$

【0061】

(塩化ナトリウム濃度)

50

ビーカーに試料2を正確に10mL入れ、3%過酸化水素水溶液を5mL加え、よく振り混ぜた後、フェノールフタレイン液を1、2滴加え、1/10N硫酸水溶液で赤色が消えるまで滴定した。続いてクロム酸カリウム指示薬を3滴加え、1/10N硝酸銀水溶液で、黄色から茶色を呈するまで滴定した。この際、要した1/10N硝酸銀水溶液の量をDmLとし、先に求めた比重および有効塩素濃度と合わせて以下の式7に代入することで次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶中の塩化ナトリウムの濃度を求めた。

【0062】

【数5】

[塩化ナトリウム濃度(%)]

10

$$= \left[\frac{(58.45 \times 0.1 \times D \div (10 \div 250 \times 10)) \times ((X+Y) \div SG)}{1000} \right] \div X \times 100$$

- 有効塩素濃度(%) × 0.8234 (式7)

【0063】

(塩素酸ナトリウム濃度)

20mL程度の試料3を、塩化物イオン除去フィルター(Thermo SCIENTIFIC社製 On Guard 2 Ag)に通し、さらに金属イオン除去フィルター(Thermo SCIENTIFIC社製 On Guard 2 H)に通し、最後にメンブランフィルター(日本ミリポア製 ICMILLLEX-LG)に通すことで、塩化物、金属イオン及び不溶解物を除去した後、イオンクロマトグラフィーを用いて分析した。用いた分析機器は、日本ダイオネクス株式会社製のICS-1000 Ion Chromatography Systemであり、分析条件は、分離カラム：IonPac AS9-HC、ガードカラム：IonPac AG9-HC、サプレッサー：ASRS；リサイクルモード、電流値 45mA、検出器：電気伝導度検出器、溶離液：8mmol/L Na₂CO₃、1mmol/L NaOH、流速：1mL/分、試料導入量：25μLであった。得られたクロマトグラフのピーク面積比から検量線法により塩素酸ナトリウムの濃度を求めた。

20

【0064】

(含水率)

先に求めた有効塩素濃度から次亜塩素酸ナトリウム5水和物の濃度を以下の式8を用いて換算し、得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物濃度と先に求めた水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムおよび塩素酸ナトリウムの濃度を以下の式9に代入することで、水和水を除いた含水率を算出した。

30

【0065】

【数6】

[次亜塩素酸ナトリウム5水和物の濃度]

40

= 有効塩素濃度(%) × 164.45 ÷ 70.91

(式8)

【0066】

【数7】

[含水率]

= 100 - (次亜塩素酸ナトリウム5水和物の濃度)
 - (水酸化ナトリウムの濃度)
 - (炭酸ナトリウムの濃度)
 - (塩化ナトリウムの濃度)
 - (塩素酸ナトリウムの濃度)

(式9)

【0067】

(結晶収率)

以下の式10に示すように、使用した次亜塩素酸ナトリウム水溶液に含まれる次亜塩素酸ナトリウムの重量を基準とし、得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を重量パーセントとして表した。

【0068】

【数8】

[結晶収率]

= (得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の重量)

÷ 使用した次亜塩素酸ナトリウムの重量) × 100

(式10)

10

【0069】

(塩素収率)

以下の式11に示すように、使用した次亜塩素酸ナトリウム水溶液に含まれる有効塩素量を基準とし、得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の有効塩素量を換算して表した。

【0070】

【数9】

[塩素収率]

= 得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の有効塩素量

÷ 使用した次亜塩素酸ナトリウム水溶液の有効塩素量 × 100

(式11)

30

【0071】

(実施例1)

第1工程の水酸化ナトリウムの塩素化によって得られ、第2工程を経た表1に示した次亜塩素酸ナトリウム水溶液を徐冷しながら17（冷却開始温度）に到達した段階で種晶を投入し（第3工程）、120分間かけて6（冷却終了温度）に到達するまで冷却すること（第4工程）で、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た（第5工程）。得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の物性を表2に示した。

【0072】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、安定性の試験を行った。次亜塩素酸ナトリウム5水和物はポリエチレンテレフタレート（PET）/アルミニウム（AL）/ポリエチレン（PE）の三重構造をもった株式会社セイニチ製のラミジップAL-12に入れ、内部の空気を押し出し密閉した後、三菱電機エンジニアリング株式会社製クールインキュベーターCN-25C内において22で保管した。その結果を表3に示した。

【0073】

(比較例1)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られ、第2工程を経た表1に示した次亜塩素酸ナトリウム水溶液を13まで冷却し、到達した段階で種晶を投入し（第3工程）、その温度を120分間維持（第4工程）し、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を

40

50

得た（第5工程）。得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の物性を表2に示した。

【0074】

また得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、実施例1と同様の条件で安定性の試験を行った。その結果を表3に示した。

【0075】

（比較例2）

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られ、第2工程を経た表1に示した次亜塩素酸ナトリウム水溶液を徐冷しながら6に到達した段階で種晶を投入し（第3工程）、その温度を120分間維持（第4工程）し、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た（第5工程）。得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の物性を表2に示した。 10

【0076】

また得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、実施例1と同様の条件で安定性の試験を行った。その結果を表3に示した。

【0077】

（比較例3）

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られ、第2工程を経た表1に示した次亜塩素酸ナトリウム水溶液を-4まで徐冷し、到達した段階で種晶を投入し（第3工程）、その温度を120分間維持（第4工程）し、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た（第5工程）。得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の物性を表2に示した。 20

【0078】

また得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、実施例1と同様の条件で安定性の試験を行った。その結果を表3に示した。

【0079】

【表1】

晶析に用いた次亜塩素酸ナトリウム水溶液の物性

| | 単位 | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------------|-----|------|------|------|------|
| 有効塩素濃度 | % | 27.2 | 27.2 | 27.3 | 27.3 |
| NaOH濃度 | % | 2.5 | 2.8 | 2.8 | 2.7 |
| NaCl濃度 | % | 6.7 | 6.7 | 6.6 | 6.6 |
| NaClO ₃ 濃度 | ppm | 2757 | 2863 | 2848 | 2684 |

30

【0080】

実施例1および比較例1～3で晶析に使用した次亜塩素酸ナトリウム水溶液の組成には、大きな差は見られなかった。

【0081】

【表2】

晶析条件と得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の物性

| | 単位 | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------------|----------|------|------|------|------|
| 使用母液量 | L | 2.1 | 2.6 | 2.1 | 2.9 |
| 冷却開始温度 | °C | 17 | 13 | 6 | -4 |
| 冷却終了温度 | °C | 6 | 13 | 6 | -4 |
| 晶析時間 | 分 | 120 | 118 | 102 | 122 |
| 冷却速度 | °C／時 | 5.5 | — | — | — |
| 有効塩素濃度 | % | 41.5 | 40.3 | 40.5 | 40.4 |
| NaOH濃度 | % | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.3 |
| NaCl濃度 | % | 1.4 | 3.5 | 2.2 | 1.9 |
| NaClO ₃ 濃度 | ppm | 174 | 219 | 286 | 306 |
| 含水率 (水和水を除く) | % | 2.2 | 2.8 | 3.5 | 3.8 |
| 結晶収率 | % | 33 | 25 | 39 | 45 |
| 塩素収率 | % | 50 | 37 | 58 | 66 |
| 結晶 サイズ | 長軸 μm | 999 | 831 | 699 | 466 |
| | 短軸 μm | 111 | 59 | 62 | 43 |

10

20

【0082】

実施例1にかかる次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶は、比較例1～3に係る次亜塩素酸ナトリウムに比べて塩素酸ナトリウムの濃度、塩化ナトリウムの濃度および水和水以外の含水率が低かった。また結晶サイズは長軸方向、短軸方向共に、比較例1～3と比べても大きかった。このことから実施例1の製造方法で作成することで次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を高純度で得ることができた。

【0083】

比較例1では、晶析温度が13で一定であるため、結晶の成長が少なく、塩素酸ナトリウムと共に晶したことで純度の低い次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶であると考えられた。また短軸方向が小さく、第5工程での効率は悪く、塩化ナトリウム、塩素酸ナトリウムおよび含水率の値が大きく、安定性は実施例1に及ばなかった。

30

【0084】

比較例2では、晶析温度が6で一定であるため、結晶の成長が少なく、塩素酸ナトリウムと共に晶したことで純度の低い次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶であると考えられた。また長軸方向、短軸方向共に小さく、第5工程での効率は悪く、塩化ナトリウム、塩素酸ナトリウムおよび含水率の値が大きく、安定性は実施例1に及ばなかった。

【0085】

比較例3では、晶析温度が-4で一定であるため、結晶の成長がなく、塩素酸ナトリウムと共に晶したことで純度の低い次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶であると考えられた。また長軸方向、短軸方向共に小さく、第5工程での効率は悪く、塩化ナトリウム、塩素酸ナトリウムおよび含水率の値が大きく、安定性は実施例1に及ばなかった。

40

【0086】

実施例1の次亜塩素酸ナトリウム5水和物は、晶析温度を一定とする条件の比較例1～3の次亜塩素酸ナトリウム5水和物と比較すると、明らかに塩化ナトリウムおよび塩素酸ナトリウムの含有量が少なく、かつ含水率(水和水を除く)が低く、有効塩素濃度の低下も遅く、安定である。その理由として、晶析時における温度を徐々に低下させていくことによって、結晶の成長速度を遅くさせ、純度の高い次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を長軸方向、短軸方向共に大きなサイズで得ることができたことによると考えられる。このため、固液分離を行う第5工程における分離の効率が向上したものと考えられる。

【0087】

50

【表3】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の安定性評価

| | | 単位 | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|------|-----------------|----|------|------|------|------|
| 温度 | | °C | 22 | 22 | 22 | 22 |
| 開始時 | 有効塩素濃度 | % | 41.5 | 40.3 | 40.5 | 40.4 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 2.2 | 2.8 | 3.5 | 3.8 |
| 1日目 | 有効塩素濃度 | % | 41.2 | 40.2 | 40.2 | 40.2 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 2.3 | 2.9 | 4.1 | 4.2 |
| 3日目 | 有効塩素濃度 | % | 41.0 | 39.4 | 39.0 | 39.1 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 3.1 | 4.5 | 6.2 | 6.1 |
| 5日目 | 有効塩素濃度 | % | 40.2 | 38.7 | 37.8 | 37.8 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 4.6 | 5.7 | 8.1 | 8.6 |
| 7日目 | 有効塩素濃度 | % | 39.4 | 37.3 | 35.9 | 36.0 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 6.1 | 8.1 | 11.6 | 11.7 |
| 9日目 | 有効塩素濃度 | % | 38.0 | 35.8 | 33.5 | 33.9 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 8.4 | 10.6 | 16.0 | 15.2 |
| 11日目 | 有効塩素濃度 | % | 35.9 | 33.8 | 30.0 | 30.9 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 12.2 | 14.3 | 21.9 | 20.6 |
| 14日目 | 有効塩素濃度 | % | 32.5 | 29.6 | 26.4 | 26.5 |
| | 含水率 (水和水を除く) | % | 18.2 | 21.4 | 28.5 | 28.4 |

10

20

30

【0088】

実施例1が14日後の有効塩素濃度が最も高く、含水率も低かったことから、比較例1～3に比べて純度が高く、含水率の低いことが安定性に寄与していると考えられる。

【0089】

(実施例2)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え(第2工程)、表4に示した濃度(1.2%)した後、実施例1と同様の条件で晶析を行い、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た。

【0090】

表5に示すように得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶には水酸化ナトリウムが含まれていなかった。

【0091】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、保管温度を15としたこと以外は実施例1と同じ条件で安定性の試験を行った。その結果を表5に示した。

【0092】

(実施例3)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え(第2工程)、表4に示した濃度(2.0%)した後、実施例1と同様の条件で晶析を行い、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た。

【0093】

40

50

表5に示すように得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶には水酸化ナトリウムが0.04%含まれていた。

【0094】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、保管温度を15としたこと以外は実施例1と同じ条件で安定性の試験を行った。その結果を表5に示した。

【0095】

(実施例4)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え(第2工程)、表4に示した濃度(2.5%)した後、実施例1と同様の条件で晶析を行い、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た。

10

【0096】

表5に示すように得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶には水酸化ナトリウムが0.11%含まれていた。

【0097】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、保管温度を15としたこと以外は実施例1と同じ条件で安定性の試験を行った。その結果を表5に示した。

【0098】

(実施例5)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え(第2工程)、表4に示した濃度(4.1%)した後、実施例1と同様の条件で晶析を行い、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た。

20

【0099】

表5に示すように得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶には水酸化ナトリウムが0.24%含まれていた。

【0100】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、保管温度を15としたこと以外は実施例1と同じ条件で安定性の試験を行った。その結果を表5に示した。

【0101】

(実施例6)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え(第2工程)、表4に示した濃度(4.9%)した後、実施例1と同様の条件で晶析を行い、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た。

30

【0102】

表5に示すように得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶には水酸化ナトリウムが0.32%含まれていた。

【0103】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、保管温度を15としたこと以外は実施例1と同じ条件で安定性の試験を行った。その結果を表5に示した。

【0104】

(実施例7)

第1工程で水酸化ナトリウムの塩素化によって得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え(第2工程)、表4に示した濃度(8.7%)した後、実施例1と同様の条件で晶析を行い、次亜塩素酸ナトリウム5水和物の結晶を得た。

40

【0105】

表5に示すように得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶には水酸化ナトリウムが0.85%含まれていた。

【0106】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いて、保管温度を15としたこと以外は実施例1と同じ条件で安定性の試験を行った。その結果を表5に示した。

【0107】

50

【表4】

晶析に用いた次亜塩素酸ナトリウム水溶液（母液）の水酸化ナトリウム濃度（%）

| | 単位 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|--------|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| NaOH濃度 | % | 1. 2 | 2. 0 | 2. 5 | 4. 1 | 4. 9 | 8. 7 |

【0108】

【表5】

得られた次亜塩素酸ナトリウム5水和物の安定性評価

| | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|------------|---|--|--|---|---|--|
| NaOH濃度 (%) | 0 | 0. 04 | 0. 11 | 0. 24 | 0. 32 | 0. 85 |
| 温度 (°C) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 有効塩素濃度 (%) | 開始時 6日目 7日目 13日目 14日目 28日目 29日目 30日目 42日目 44日目 64日目 70日目 89日目 90日目 | 41. 1 40. 3 40. 3 40. 2 40. 3 39. 7 40. 1 38. 7 38. 2 38. 3 36. 4 34. 7 33. 9 32. 1 | 40. 8 40. 5 40. 4 40. 2 39. 6 39. 6 38. 7 38. 7 39. 4 38. 1 37. 5 36. 7 36. 0 35. 1 | 40. 6 40. 4 40. 3 39. 3 39. 6 38. 7 38. 7 38. 8 38. 8 37. 0 36. 4 37. 0 35. 1 | 39. 9 39. 6 39. 3 39. 3 38. 7 38. 3 36. 4 36. 0 38. 1 38. 1 35. 5 34. 1 32. 5 | 40. 1 38. 1 38. 1 39. 3 38. 7 36. 7 35. 5 35. 5 34. 1 34. 1 32. 5 29. 7 |

【0109】

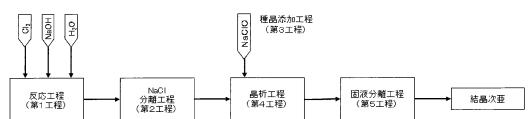
実施例3が90日間（3ヶ月間）の安定性試験において最もよい結果が得られた。実施例2と実施例3の比較により、次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶の安定性には水酸化ナトリウムの存在が必須であると考えられたが、実施例3～7の結果より水酸化ナトリウムが多くても効果は小さく、最適点があると考えられた。

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-290003(JP,A)
特開2005-298236(JP,A)
特開平6-345411(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 11/00 - 11/24
JSTPlus (JDreamIII)
JST7580 (JDreamIII)