

(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2017-511254

(P2017-511254A)

(43) 公表日 平成29年4月20日 (2017.4.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 9/02 (2006.01)	B 0 1 D 9/02 6 1 8 A	
	B 0 1 D 9/02 6 0 1 F	
	B 0 1 D 9/02 6 0 2 B	
	B 0 1 D 9/02 6 0 3 B	
	B 0 1 D 9/02 6 0 3 D	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-501472 (P2017-501472)	(71) 出願人	505150095
(86) (22) 出願日	平成26年12月10日 (2014.12.10)		スルザー ケムテック アクチェンゲゼル
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月27日 (2016.9.27)		シャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/077202		スイス国 シーエイチー 8 4 0 4 ヴィン
(87) 国際公開番号	W02015/144266		ターツール、スルザーアレー 4 8
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)	(74) 代理人	110000855
(31) 優先権主張番号	14162405.6		特許業務法人浅村特許事務所
(32) 優先日	平成26年3月28日 (2014.3.28)	(72) 発明者	ヤンセン、ハルベ アン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		スイス国、エッシュリコン、ヘーエンヴェ
			ク 9ペー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 懸濁結晶化システムのためのモジュール式サブユニット及び当該モジュール式サブユニットを用いた懸濁結晶化方法

(57) 【要約】

懸濁結晶化システム 10 における結晶の生成のためのモジュール式サブユニット 1 が開示され、これは、第 1 結晶化セグメント 100 と、少なくとも 1 つの更なる結晶化セグメント 110 と、第 1 混合セグメント 200 と、任意選択の更なる混合セグメント 210 と、サブユニット 1 内に存在する任意の結晶化セグメント (100、110) 及び任意の混合セグメント (200、210) と流体連通する入口キャップ 300 及び出口キャップ 400 と、結晶化セグメント (100、110) 及び好ましくは混合セグメント (200、210) に機械的エネルギーを提供するための中央回転軸 500 とを有している。サブユニット 1 に存在する複数の結晶化セグメントは、混合セグメントによって互いに分離されている。本発明はまた、サブユニット 1 を有する懸濁結晶化システム 10、及びサブユニット 1 を利用する懸濁結晶化方法に関する。

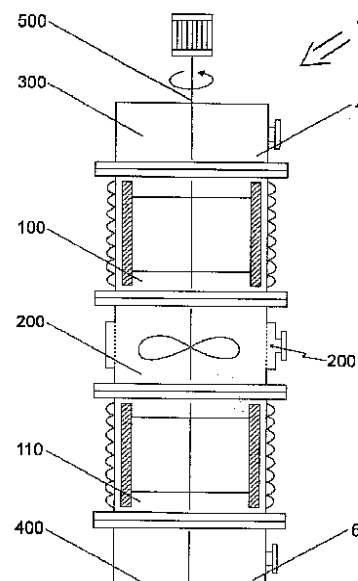


Fig. 2A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

懸濁結晶化システム（１０）における結晶生成のためのモジュール式サブユニット（１）であって、

第１結晶化セグメント（１００）であって、

第１入口（１０１）、

結晶の形成及び成長を促進するために冷却面（１０２１）でスラリを冷却するための冷却手段（１０２）、

前記結晶の成長に十分な結晶成長容積（１０３）、

前記冷却面（１０２１）をスクレーピングするため、及び／又は前記冷却面（１０２１）に隣接した層を前記スラリのバルクと共に混合するための機械的スクレーピング手段（１０４）、及び

第１出口（１０５）

を有する第１結晶化セグメント（１００）と、

第１混合セグメント（２００）であって、

第２入口（２０１）、

前記結晶化セグメント（１００）からの前記スラリを混合するため、及び／又は結晶凝集物が存在する場合にそのサイズを縮小させるための機械的混合手段（２０２）、及び第２出口（２０３）

を有し、前記結晶化セグメント（１００）及び前記混合セグメント（２００）が、前記結晶化セグメント（１００）の前記第１出口（１０５）及び前記混合セグメント（２００）の前記第２入口（２０１）によって互いに流体連通している、第１混合セグメント（２００）と、

前記サブユニット（１）のための主供給導管（３０１）を有し、且つ第３出口（３０２）を有する入口キャップ（３００）と、

前記サブユニット（１）のための主排出導管（４０１）を有し、且つ第３入口（４０２）を有する出口キャップ（４００）と、

前記結晶化セグメント（１００）の前記機械的スクレーピング手段（１０４）に、及び好適には前記混合セグメント（２００）の前記機械的混合手段（２０２）にもエネルギーを提供する中央回転軸（５００）と、

前記第１結晶化セグメント（１００）に加えて、少なくとも１つの更なる結晶化セグメント（１１０）と、

任意選択で、前記第１混合セグメント（２００）に加えて、少なくとも１つの更なる混合セグメント（２１０）と

を有しているモジュール式サブユニット（１）において、

前記サブユニット（１）に存在する前記第１結晶化セグメント（１００）及び更なる結晶化セグメント（１１０）は全て、前記第１混合セグメント（２００）によって、又は存在する場合には更なる混合セグメント（２１０）によって、互いに分離され、

前記中央回転軸（５００）は、更なる結晶化セグメント（１１０）の機械的なスクレーピング手段（１０４）に、及び好適には更なる混合セグメント（２１０）の機械的混合手段（２０２）にもエネルギーを提供し、

前記入口キャップ（３００）は、前記第３出口（３０２）によって、前記サブユニット（１）内に存在する任意の結晶化セグメント（１００及び１１０）及び任意の混合セグメント（２００、２１０）と流体連通し、

前記出口キャップ（４００）は、前記第３入口（４０２）によって、前記サブユニット（１）内の任意の結晶化セグメント（１００及び１１０）及び任意の混合セグメント（２００、２１０）と流体連通している

モジュール式サブユニット（１）。

【請求項 2】

前記モジュール式サブユニット（１）は、断面が実質的に円形であり、前記第１結晶化

10

20

30

40

50

セグメント（１００）の円筒形の壁の少なくとも一部が前記冷却面（１０２１）を有している、請求項１に記載のモジュール式サブユニット（１）。

【請求項３】

前記第１結晶化セグメント（１００）、前記第１混合セグメント（２００）、前記少なくとも１つの更なる結晶化セグメント（１１０）及び任意選択の更なる混合セグメント（２１０）、並びに前記入口及び出口キャップ（３００、４００）は、互いに実質的に垂直又は実質的に水平に配置され、好適には実質的に垂直に配置されている、請求項１又は２に記載のモジュール式サブユニット（１）。

【請求項４】

前記配向が実質的に垂直であり、前記入口キャップ（３００）は、前記サブユニット（１）の頂部（４）又は前記サブユニット（１）の底部（６）のいずれかにある、請求項３に記載のモジュール式サブユニット（１）。

10

【請求項５】

前記サブユニット（１）は、前記第１混合セグメント（２００）に加えて少なくとも１つの更なる混合セグメント（２１０）を有する、請求項１から４のいずれか一項に記載のモジュール式サブユニット（１）。

【請求項６】

前記第１混合セグメント（２００）又は更なる混合セグメント（２１０）は、前記混合セグメント（２００、２１０）内の前記スラリから、結晶含有量を低減した流れ、好適には実質的に結晶を含まない流れを前記サブユニット（１）から抽出するのに適したフィルタ手段（２００１）を有する、請求項１から５のいずれか一項に記載のモジュール式サブユニット（１）。

20

【請求項７】

前記結晶化セグメント（１００、１１０）の全て、前記混合セグメント（２００、２１０）の全て、前記入口キャップ（３００）及び前記出口キャップ（４００）は、全て流体連通しており、前記流体連通は、相互接続する外部配管を必要としないように具現化されている、単一段プロセスのために具現化された請求項１から６のいずれか一項に記載のモジュール式サブユニット（１）。

【請求項８】

少なくとも第１及び更なる結晶化セグメント（１００、１１０）は、中間壁（２０４）の存在によって相互に直接流体連通されず、前記直接流体連通しない結晶化セグメント（１００、１１０）間の間接的な連通は、外部配管を経由して提供される、複数段プロセスのために具現化された請求項１から６のいずれか一項に記載のモジュール式サブユニット（１）。

30

【請求項９】

前記モジュール式サブユニットは、中間壁（２０４）の数に１を加えた数に等しい総プロセス段数のために具現化されている請求項８に記載のモジュール式サブユニット（１）。

【請求項１０】

前記サブユニット（１）は、流体相から結晶相を分離するための少なくとも１つの分離手段（７００）と流体連通している、請求項１から９のいずれか一項に記載の前記モジュール式サブユニット（１）を有する懸濁結晶化システム（１０）。

40

【請求項１１】

前記システム（１０）は、前記サブユニット（１）と前記分離手段（７００）との間で流体連通しているバッファタンク（７２０）を更に有する、請求項１０に記載の懸濁結晶化システム（１０）。

【請求項１２】

前記分離手段（７００）は、遠心分離機又は洗浄塔の中から選択される、請求項１０又は１１に記載の懸濁結晶化システム（１０）。

【請求項１３】

50

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の前記モジュール式サブユニット (1)、又は請求項 10 から 12 に記載の前記懸濁結晶化システム (100) を用いた懸濁結晶化方法であって、

前記第 1 結晶化セグメント (100) の前記冷却面 (1021) でスラリを冷却して結晶の形成及び成長を促進するステップと、

前記第 1 結晶化セグメント (100) で結晶を成長させるステップと、

前記冷却面 (1021) をスクレーピングするため、及び／又は前記冷却面 (1021) に隣接した層を前記スラリのバルクと共に混合するために、機械的スクレーピング及び／又は混合手段を用いるステップと、

前記スラリを前記更なる結晶化セグメント (110) に供給する前に、前記第 1 結晶化セグメント (100) からの前記スラリを混合するように第 1 混合セグメント (200) を用いるステップと、

前記第 1 混合セグメント (200) からの前記スラリを冷却して、更なる結晶の形成及び成長を促進するように、前記少なくとも 1 つの更なる結晶化セグメント (110) を用いるステップと、

前記更なる結晶化セグメント (110) で結晶を成長させるステップと、

任意選択で、更なる結晶化セグメントがある場合にそれらの間で前記スラリを混合するために、更なる混合セグメントがある場合にそれを用いるステップを含む懸濁結晶化方法。

【請求項 14】

前記サブユニット内のスラリを調整するステップが、前記第 1 又は更なる混合セグメント (200、210) 内で実行される、請求項 13 に記載の懸濁結晶化方法。

【請求項 15】

前記サブユニット (1) は、流体相から結晶相を分離するための 1 つ以上の分離手段 (700) と流体連通しており、前記方法は、流体相から結晶相を分離する前記追加のステップを含む、請求項 13 又は 14 に記載の懸濁結晶化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、懸濁結晶化システム (suspension crystallization system) における結晶の生成のためのモジュール式サブユニットに関する。本発明はまた、サブユニットを備えた懸濁結晶化システム、及びモジュール式サブユニット又は懸濁結晶化システムを用いた懸濁結晶化方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

懸濁結晶化及び晶析装置には、混合物及び他の組成物の成分の精製及び濃縮において、特に、食品 (凍結濃縮)、及び廃水処理を含む化学工業で、多くの用途がある。

【0003】

懸濁結晶化の最大のコスト要因は、スクレーパが動作している内壁を有する晶析装置である。小さな懸濁晶析装置 (suspension crystallizer) は、高価でスクレーピング (scraping) のために最適化され微細に機械加工された、内壁を有しており、この内壁によって、スクレーピングされた表面の 1 平方メートル当たりの高い熱交換負荷が可能となる。

【0004】

大きな表面積の壁とスクレーパとの一定で均一な接触を維持することは困難であるため、大きな懸濁晶析装置及び高いスループットの両立は、技術的に非常に難しい。したがって、経済的／技術的理由のために、大きな表面積の壁を機械的に加工することはできないので、大きな晶析装置の壁部のスクレーピングは、十分でないことが多い。スクレーパの均一な接触を実現するには、専用に作られた特殊な大型機械加工装置を用いた精密な機械加工が必要となるであろう。このために、かかる大きな晶析装置は、母液中の結晶化成分

10

20

30

40

50

濃度が高い用途には、不適切か又はあまりにも不経済となる。なぜなら、これらの条件下では、結晶が壁に強固に付着するためである。完全に掻き取られていない場合、結晶層が壁に形成されて、ナイフの損傷、高い核生成率、及び、熱伝達の損失、したがって性能の損失、を招くことになる。しかし、化学物質の最終精製の分野への関心は、母液中の結晶化成分の高濃度化へ進み、その結果として、結晶が壁に強固に付着し、したがって、均一なスクレーピングが極めて重要となる。国際公開第2008/113386号は、大スクレープ冷却面を提供するように配置構成された、いくつかの隣接する結晶化モジュールからなる、水性塩溶液中の塩及び水の同時結晶化のための晶析装置を開示している。この晶析装置は、2個の別個のスラリ出口を備え、1つは氷結晶用で最上部に、1つは塩結晶用で底部に設けられているため、この晶析装置は、水性系でのみ使用するために、特に設計されたものである。開示された晶析装置は、申し立てによると、大きなスクレーピングされる冷却面及び比較的高い熱伝達性能を有しているが、これは不十分な混合、停滞領域及び結晶凝集に伴う問題を招く。更に、冷却面の複雑な構成のために、モジュール内における、開示された同軸冷却面の均一なスクレーピングが課題であることを、当業者であれば認識するであろう。上記に開示された晶析装置を含めて、大きな晶析装置では熱伝達が発生して新たな結晶が形成される壁における懸濁層の混合が乏しく、その結果、スクレーパ構造のまわりに結晶が蓄積する。従来、例えば、欧州特許第1398064(B1)号、米国特許第3283522号、及び米国特許第4316368号に開示されるように、壁での不十分な混合の問題は、高い維持費及び運転費を伴う高価で機械的に複雑な設計によって、対処されている。一例は、逆方向に回転する同軸のミキサ及びスクレーパ及び独立した二重駆動システム(1つはスクレーパ用、及び1つはミキサ用)を備えるシステムである。ドラフトチューブ及びミキサに基づく構造は、同様に複雑かつ高価である。これらの設計のいずれかを使用すると、製造及び保守費用が急激に上昇する結果となる。

10

20

【0005】

結晶化セクション及び混合セクションから構成される懸濁晶析装置のいくつかの例は、国際公開第2008/155640(A1)号又は米国特許第6,241,954号に開示されているものなどが、知られている。しかし、かかる晶析装置は、大規模に構築されると、効率的な混合及び効果的なスクレーピングが行われないなどの上述の問題を被る。

【0006】

不十分な混合及び結晶凝集に関連する上述の問題は、晶析装置内の結晶閉塞という更なる問題をもたらすことが多い。かかる閉塞に対処するには通常の除霜を必要とするが、これは、時間を要し、作業者の注意を必要とするため不利である。

30

【0007】

したがって、懸濁結晶化システム、特に、より大きく、より高スループットのシステムであって、改善された混合及び壁スクレーピング特性を有し、従来技術のシステムに付随する機械的、動作上及び保守上の複雑さ及び費用を伴わない、懸濁結晶化システムのための改良された設計を有することは有用であろう。更に、全ての装置が良好な混合及び壁スクレーピング性能を有するさまざまなサイズの晶析装置の製造を単純化する晶析装置の設計ソリューションを有することは、望ましいであろう。大規模な除霜サイクル(動作中に形成された結晶の塊を溶融させるための晶析装置の周期的な加熱)及び保守及び/又は動作の複雑さを必要とすることなく、かかるシステム及びそのサブユニットを利用する簡単な懸濁結晶化方法を有することもまた、望ましいであろう。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2008/113386号

【特許文献2】欧州特許第1398064(B1)号

【特許文献3】米国特許第3,283,522号

【特許文献4】米国特許第4,316,368号

【特許文献5】国際公開第2008/155640号

50

【特許文献6】米国特許第6, 241, 954号

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Handbook of Industrial Crystallization, 2nd Edition, by Allan S. Myerson, published January 9, 2002 by Butterworth-Heinemann, Woburn, MA ISBN: 978-0750670128

【非特許文献2】Crystallization Technology Handbook, 2nd Edition, edited by A. Mersmann, published 2001 by Marcel Dekker, Basel, ISBN: 0-8247-0528-9

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

この従来技術から出発して、本発明の目的は、特により大きなシステム及びより高いスループットのために、上述した欠点（特に、効果的な混合及びスクレーピングの欠如）を被ることのない、懸濁結晶化システムにおける結晶生成のための改良されたサブユニットを提供することである。更なる目的は、これらの同じ利点を有する懸濁結晶化システム及び方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0011】

本発明によれば、これらの目的は、懸濁結晶化システムにおける結晶生成のためのモジュール式サブユニットによって達成され、上記サブユニットは、

第1結晶化セグメントであって、

第1入口と、

結晶形成及び成長を促進するために、冷却面でスラリを冷却する冷却手段と、

結晶成長のために十分な結晶成長容積と、

冷却面をスクレーピングし、及び／又は冷却面に隣接した層をスラリのバルクと共に混合するための機械的スクレーピング手段と、

第1出口と、を有する、第1結晶化セグメントと、

30

第1混合セグメントであって、

第2入口と、

結晶化セグメントからのスラリを混合し、及び／又は、任意の結晶凝集物が存在する場合、そのサイズを縮小させるための、機械的混合手段と、

第2出口と、を有し、

結晶化セグメント及び混合セグメントは、結晶化セグメントの第1出口、及び混合セグメントの第2入口を介して、互いに流体連通している、第1混合セグメントと、

サブユニットのための主供給導管を備え、第3出口を有する入口キャップと、

サブユニットのための主排出導管を備え、第3入口を有する出口キャップと、

結晶化セグメントの機械的なスクレーピング手段、及び、好ましくは更に混合セグメントの機械的混合手段のための機械的エネルギーを供給する中央回転軸と、

40

第1結晶化セグメントに加えて少なくとも1つの更なる結晶化セグメントと、

任意選択で、第1混合セグメントに加えて少なくとも1つの更なる混合セグメントと、を備え、

サブユニットに存在する第1結晶化セグメントと任意の更なる結晶化セグメントは全て、第1混合セグメント、又は更なる混合セグメント（存在する場合には）によって互いに分離され、

中央回転軸は、任意の更なる結晶化セグメントの機械的なスクレーピング手段、好ましくは更に、任意の更なる混合セグメントの機械的混合手段、のためのエネルギーを供給し、

50

入口キャップは、第3出口を介して、サブユニット内に存在する任意の結晶化セグメント及び任意の混合セグメントと流体連通し、

出口キャップは、第3入口を介して、サブユニット内の任意の結晶化セグメント及び任意の混合セグメントと流体連通している。

【0012】

本発明者らは、驚くべきことに、モジュール式サブユニットは、多様なサイズを有する懸濁結晶化システムの製造のために使用することができることを見出した。これらは、全て、比較的簡単で費用効果のある方法及び設計を使用して製造され、全てがそれらの動作において、良好な混合及びスクレーピング特性を有している。したがって、サブユニット及びそれに基づく懸濁結晶化システムは、従来技術のものよりも、かなり改善されている。特に、その壁は十分に小さいため、複雑な装置及び操作を必要とすることなく、円滑に精度良く機械加工することができ、したがって、スクレーピング性能が高い。更に、モジュール式サブユニットの結晶化セグメント間の混合セグメントの存在は、混合性能に有利に働いて、停滞領域及び結晶凝集に関連する問題を低減することが明らかになった。それらの好ましい混合及びスクレーピング特性を有するモジュール式サブユニットによって、また、単一の中央回転軸は、サブユニットの、機械的なスクレーピング手段及び好ましくは更に機械的混合手段の機械的エネルギーを提供することができ、したがって、構造、動作、及び保守を単純化することができる。

10

【0013】

サブユニットが、流体相から結晶相を分離するための少なくとも1つの分離手段と流体連通しているとき、モジュール式サブユニットを含む懸濁結晶化システムの更なる目的が、提供される。かかる分離手段は、生成物の分離を可能にし、サブユニットが方法設計に組込まれることを可能にする。

20

【0014】

本発明のモジュール式サブユニット又は懸濁結晶化システムを使用する懸濁結晶化方法の別の目的は、

第1結晶化セグメントの冷却面でスラリを冷却して、結晶の形成及び成長を促進するステップと、

第1結晶化セグメントで結晶を成長させるステップと、

機械的スクレーピング及び／又は混合手段を用いて、冷却面をスクレーピングし、及び／又は冷却面に隣接した層をスラリのバルクと共に混合するステップと、

30

スラリを更なる結晶化セグメントに供給する前に、第1混合セグメントを用いて、第1結晶化セグメントからのスラリを混合するステップと、

少なくとも1つの更なる結晶化セグメントを用いて、第1混合セグメントからのスラリを冷却して、更なる結晶の形成及び成長を促進するステップと、

更なる結晶化セグメントにおいて結晶を成長させるステップと、

任意選択で、更なる混合セグメント（存在する場合）を使用して、更なる結晶化セグメント（存在する場合）間でスラリを混合するステップと、を備える方法によって達成される。

【0015】

40

本発明のこれらの更なる目的は、本発明のモジュール式サブユニットによって得られる利点、即ち、良好な混合及びスクレーピング特性、を共有している。更に、サブユニットの壁を容易に機械加工してサブユニットの組立品を生成できる能力のおかげで、本発明のシステムは、種々のサイズ及び形状で、比較的容易かつ安価に製造することができる。更に、本発明の方法は、任意の結晶凝集物が存在する場合に、そのサイズを有利に縮小させることができる。

【0016】

一実施形態では、モジュール式サブユニットは、断面が実質的に円形であり、第1結晶化セグメントの円筒形の壁の少なくとも一部は、冷却面を備えている。実質的に円形の形状は、他の形状に比べて、円滑に加工するのが比較的容易であるという利点を、この実施

50

形態は有している。また、円形の形状は、正方形の形状及び他の形状に比べて、スクレーピングが比較的容易である。存在する更なる結晶化セグメントの円筒形の壁の少なくとも一部もまた冷却面を備えれば、いずれかの更なる結晶化セグメントにとって、同様に有利であろうことを、当業者であれば理解するであろう。

【0017】

別の実施形態において、第1結晶化セグメント、第1混合セグメント、少なくとも1つの更なる結晶化セグメント及び任意の更なる混合セグメント（存在する場合）、並びに入口及び出口キャップは、全て互いに実質的に垂直又は実質的に水平に配置されており、好ましくは、実質的に垂直に配置されている。セグメントの垂直な配置は、水平又はその他の配置に比べて、力を分散させ、サブユニット全体を通じて重量を支持するという点で有利である。垂直配置はまた、クレーンによる構成部品の分解及び再組立てを容易にすることによって、保守作業に有利であり、垂直配置はまた、サブユニット及びそれに基づくシステムの設置面積を削減するように作用する。

【0018】

更に別の実施形態では、方向は実質的に垂直であり、入口キャップは、サブユニットの頂部又はサブユニットの底部のいずれかにある。第1の代替構成は、結晶化される物質の結晶相の密度が、その液相よりも高い場合の精製又は濃縮方法の用途に有利であり、第2の代替構成は、結晶化される物質の結晶相の密度が、その液相よりも低い場合の精製又は濃縮方法の用途に有利である。これらの構成は、重力の効果を最適に考慮している。

【0019】

モジュール式サブユニットは、第1結晶化セグメントに加えて少なくとも1つの更なる結晶化セグメントを有している。更に別のいくぶん関連する実施形態では、第1混合セグメントに加えて少なくとも1つの更なる混合セグメントを有している。追加のセグメントを含めると、サブユニットの柔軟性及び性能が増加する。先に示したように、結晶化セグメントは、常に混合セグメントによって相互に分離される。

【0020】

モジュール式サブユニットの更なる実施形態では、第1混合セグメント又は更なる混合セグメントは、混合セグメント内のスラリーから結晶含有量を低減した、好ましくは、実質的に結晶を含まない流れをサブユニットから抽出するために好適なフィルタ手段を備えている。結晶含有量は、目視、光学顕微鏡、及び濁度測定を含む従来の方法に基づいて決定することができることを、当業者であれば理解するであろう。

【0021】

単一段（シングル・ステージ）プロセスに関するモジュール式サブユニットの一実施形態では、結晶化セグメントの全て、混合セグメントの全て、入口キャップ及び出口キャップは、全て、流体連通しており、この流体連通は、相互接続する外部配管を必要としないように具現化されている。外部配管をなくすれば、構造、保守及び封止が簡素になる。統合されたモジュール式システムは、ドライブ及び配管の節約をもたらす。更に、外部配管及びポンプを介する間接的な流体連通は、セグメントの直接的な流体連通のほど良好に混合することができない。

【0022】

モジュール式サブユニットの別の実施形態では、少なくとも第1及び更なる結晶化セグメントは、中間壁の存在によって、相互に直接流体連通されず、直接流体連通しない結晶化セグメント間の間接的な連通は、外部配管を経由して提供される。この実施形態によれば、標準化されたモジュール式サブユニットをこの構成のために利用可能にすることによって、多段プロセスに関する結晶化システムの安価で、単純かつ堅牢な構成が容易となる。多段プロセスを1つのモジュール式サブユニットで実施することができ、それによって、付随するパイプ及びポンプを伴う複数の晶析装置の使用、及びそれらの関連する欠点を回避できることは、好都合である。関連する特定の実施形態では、モジュール式サブユニットは、総プロセス段数が、中間壁の数に1を加えた数に等しい使用法として具現化されている。

10

20

30

40

50

【0023】

本発明の方法の実施形態では、サブユニット内のスラリを調整するステップが、第1又は更なる混合セグメント内で行われる。このように、比較的暖かい供給原料を供給すれば、より小さな結晶を溶融させ、これによって、分離手段における後続の固液分離ステップを改善する。

【0024】

本方法の別の実施形態では、サブユニットは、流体相から結晶相を分離するための1つ以上の分離手段と流体連通し、本方法は、流体相から結晶相を分離する追加のステップを備えている。

【0025】

本発明のさまざまな請求項及び実施形態の主題の組み合わせは、かかる組み合わせが技術的に実現可能な範囲で、本発明において制限なく可能であることを、当業者であれば理解するであろう。この組み合わせでは、任意の1つの請求項の主題は、他の請求項の1つ以上の主題と、組み合わせることができる。この主題の組み合わせでは、任意の1つの方法の請求項の主題は、1つ以上の他の方法の請求項の主題、又は1つ以上のモジュール式サブユニット若しくは懸濁結晶化システムの請求項の主題、又は、1つ以上の方法の請求項及び、サブユニット若しくはシステムの請求項の混合の主題と、組み合わせてもよい。同様に、任意の1つのサブユニット若しくはシステムの請求項の主題は、1つ以上の他のサブユニット若しくはシステムの請求項の主題、又は1つ以上の方法の請求項の主題又は、1つ以上のサブユニット若しくはシステムの請求項と方法の請求項との混合の主題と、組み合わせてもよい。例として、任意の1つの請求項の主題は、かかる組み合わせが技術的に実現可能な範囲で、制限なく、任意の数の他の請求項の主題と組み合わせてもよい。

【0026】

本発明において、制限なく、本発明のさまざまな実施形態の主題の組み合わせが可能であることを、当業者であれば理解するであろう。例えば、上述の方法の実施形態のうちの1つの主題は、技術的に実現可能な限り、制限なく、上述の他のサブユニット若しくはシステムの実施形態の1つ以上の主題と、組み合わせてもよく、またその逆も可能である。

【0027】

以下、本発明のさまざまな実施形態並びに図面を参照して、本発明をより詳細に説明する。概略図は以下のとおりである。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1A】結晶化セグメント及び混合セグメントを備えたモジュール式サブユニットの実施形態の概略図(A)を示す。

【図1B】結晶化セグメント及び混合セグメントを備えたモジュール式サブユニットの実施形態の概略図(B)を示す。

【図2A】第1結晶化セグメント、第1混合セグメント、1つの更なる結晶化セグメント、フィルタ手段及び、その頂部(A)にある入口、を備えた本発明に係るモジュール式サブユニットの実施形態の概略図(A)を示す。

【図2B】第1結晶化セグメント、第1混合セグメント、1つの更なる結晶化セグメント、フィルタ手段及び、その底部(B)にある入口、を備えた本発明に係るモジュール式サブユニットの実施形態の概略図(B)を示す。

【図3】中間壁と外部配管を有する2段プロセスに好適な本発明に係るモジュール式サブユニットの実施形態の概略図を示す。

【図4】本発明に係る懸濁結晶化システムの実施形態の概略図を示す。

【図5】本発明のモジュール式サブユニットを備える本発明に係る懸濁結晶化システムの実施形態の概略図を示す。

【図6】2段プロセスに好適で4つのモジュール式サブユニットを備える、本発明に係る結晶化システムの実施形態の概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0029】

(定義)

本出願の明細書及び特許請求の範囲において使用されるときには、以下の定義を適用しなければならない。

【0030】

先行詞としての「a」、「an」、及び「the」は、文脈がそうでないことを示さない限り、単数又は複数のいずれを意味してもよい。

【0031】

「中間壁」は、液密シールを提供することによって、隣接するセグメント間の流体の流れを実質的に遮断する。

【0032】

「実質的に円形」とは、適用される製造方法の許容誤差の範囲内での円形状からの偏差を含むことを意味する。

【0033】

「実質的に垂直」又は「実質的に水平」とは、それぞれ中心線が垂直又は水平から5度以内であることを意味する。

【0034】

「スラリ」という用語は、初期供給溶液、又は本プロセス内で生成される懸濁液若しくはスラリのいずれかを指すことができる。「流体」という用語は、化学工業において広く使用されている用語である母液、又は、食品又は飲料産業で広く使用されている用語である濃縮物のことを指す。

【0035】

「重量%」は、スラリ中の結晶の重量パーセントを意味する。

【0036】

「低結晶含有量」は、5重量%以下を意味し、好ましくは4重量%以下、より好ましくは3重量%以下、最も好ましくは2重量%以下であり、「実質的に結晶を含まない」とは、1重量%以下を意味する。

【0037】

「調整ステップ」は、第1又は更なる混合セグメントを経由して、モジュール式サブユニットに比較的暖かい供給原料を供給することを意味する。

【0038】

本出願における数値は、平均値に関係する。更に、特に断りのない限り、数値は、有効数字を同じ数に揃えたときに同一となる数値、並びに標記の値との差が、本願に記載され数値の測定に用いた種類の従来の測定技術の実験誤差未満でしかない数値を包含するものと、理解されなければならない。

【0039】

次に、図面を参照して、本発明が、より詳細に説明される。図1は、モジュール式サブユニット1の2つの実施形態の概略図である。図示されたモジュール式サブユニット1は、1つの結晶化セグメント100、1つの混合セグメント200、入口キャップ300、出口キャップ400及び中央回転軸500を有している。他の実施形態では、追加のセグメントが存在してもよい。モジュール式サブユニット1には、通常、プロセスの開始時に、結晶を含まない溶液が供給されることを、当業者であれば理解するであろう。プロセスが進行して結晶の形成が始まると、懸濁液又はスラリが形成されることになる。

【0040】

結晶化セグメント100は、第1入口101、冷却手段102、結晶成長容積103、機械的スクレーピング手段104、及び第1出口105を備えている。冷却手段102によって、スラリを冷却面1021で冷却することができ、その結果として、その上に結晶が形成される。好適な冷却手段として、グリコールなどの冷媒を循環させるか、又は空気冷却を使用するなどの従来の方法が挙げられる。結晶成長のために適切で十分な結晶成長容積103は、使用するプロセス条件に基づいて選択されることができ、当業者

10

20

30

40

50

であれば理解するであろう。機械的なスクレーピング手段104は、冷却面で新たに形成された結晶のスクレーピングを可能にし、冷却面1021の近くの層とスラリのバルクとの混合を促進する。好適な機械的スクレーピング手段として、ブレードが挙げられる。

【0041】

混合セグメント200には、第2入口201、機械的混合手段202及び第2出口203が設けられている。混合手段202は、停滞領域（即ち、結晶が互いに対して移動しない領域）を防止し、厚い塊又は結晶凝集物の形成を低減又は防止するが、これらの存在は、例えばふるい分け（sieving）、光学顕微鏡又はレーザー回折によって、調べることができる。本発明の好適な機械的混合手段202は、1つ以上の攪拌機、1つ以上のバッフル、又はこれらの組み合わせを備えてもよい。機械的混合手段202が攪拌機を備えている場合、この攪拌機は、中央回転軸500に接続される。バッフルは、施工が簡単であり、機械的なスクレーピング手段104又は攪拌機を回転させることにより引き起こされるスラリの回転運動を効果的に破断するので、都合が良い。

10

【0042】

スラリは、主供給導管301を備える入口キャップ300を経由して、モジュール式サブユニット1に供給される。スラリは、入口キャップ300から、第3出口302を経由して、結晶化セグメント100の第1入口101に搬送されることができる。スラリは、結晶化セグメント100から、第1出口105を経由して引き出され、第2入口201を経由して、混合セグメント200に搬送されることができる。結果として生じた混合物は、混合セグメント200から、第2出口203を経由して引き出され、第3入口402を経由して出口キャップ400に導入されることができる。そこで、スラリは、モジュール式サブユニット1から、主排出導管401を経由して、引き出される。

20

【0043】

中央回転軸500は、結晶化セグメント100の機械的スクレーピング手段104、及び、好ましくは混合セグメント200の機械的混合手段202のための機械的エネルギーを供給する。中央回転軸500は、電気モータなどの従来の手段によって、好適に駆動することができる。

【0044】

モジュール式サブユニット1の各セグメントは、製造及びコスト上の利点を得るために、標準化され、かつ実質的に円形であることが好ましい。モジュール式サブユニット1のさまざまなセグメント（例えば100及び200）及びキャップ（即ち、300及び400）は、互いに、実質的に垂直又は実質的に水平に配置されてもよく、実質的に垂直に配置されることが好ましい。上述したように、モジュール式サブユニット1のセグメント（例えば、100及び200）及びキャップ（即ち、300及び400）は、好ましくは、互いに直接流体連通する、即ち、それぞれの出口と入口とが、互いに直接接続されるようにすることができる。

30

【0045】

図1Aは、機械的混合手段202としての攪拌機を有するモジュール式サブユニット1を概略的に表す一方、図1Bは、機械的混合手段202としてのバッフルを有するモジュール式サブユニット1を示す。

40

【0046】

晶析装置及びその動作に関する追加情報は、「Handbook of Industrial Crystallization, 2nd Edition, by Allan S. Myerson, published January 9, 2002 by Butterworth-Heinemann, Woburn, MA ISBN: 978-0750670128」及び「Crystallization Technology Handbook, 2nd Edition, edited by A. Mersmann, published 2001 by Marcel Dekker, Basel, ISBN: 0-8247-0528-9」に開示されている。

【0047】

50

図 2 は、本発明に係るモジュール式サブユニット 1 の一実施形態の概略図である。ここで、図 1 に記載されたモジュール式サブユニット 1 は、第 1 結晶化セグメント 100 と実質的に同一であって、第 1 混合セグメント 200 によって、第 1 結晶化セグメント 100 から分離された 1 つの更なる結晶化セグメント 110 を備えている。同様に、モジュール式サブユニット 1 は、少なくとも 1 つの更なる混合セグメント 210（図示せず）を備えることができ、第 1 混合セグメント 200 と実質的に同一であることが好ましい。同様に、更なる結晶化セグメント 110 を追加することができ（図示せず）、前述したように、結晶化セグメントは、常に混合セグメントによって、図 2～図 5 でも示されるように、互いに分離される。混合セグメント（200、210）のうちの 1 つ以上は、更に、混合セグメント内のスラリから結晶含有量を低減した、好ましくは、実質的に結晶を含まない流れをモジュール式サブユニット 1 から抽出するために好適なフィルタ手段 2001 を備えてもよい。更なる混合セグメント（210）又は更なる結晶化セグメント（110）を含めると、更なるセグメントのための追加の入口及び出口が必要となるであろうことを、当業者であれば理解するであろう。

【0048】

図 2 B のサブユニット 1 は、結晶（例えば、凍った水）が液相よりも低い密度を有するシステムと共に使用するためのものである一方、図 2 A のサブユニット 1 は、結晶が液相よりも高い密度を有するシステムと共に使用するためのものである。図 2 A 及び図 2 B は、入口キャップ 300 と出口キャップ 400 との配置が異なっている。

【0049】

図 3 は、本発明のモジュール式サブユニット 1 の別の好ましい実施形態の概略図である。ここで、図 1 に記載されたモジュール型サブユニット 1 の第 1 混合セグメント 200 は、更に、中間壁 204 を備え、第 1 結晶化セグメント 100 と実質的に同一である 1 つの更なる結晶化セグメント 110 との直接の流体連通を防止している。代わりに、直接連通しないセグメント間の間接的な流体の交換が、外部配管構成要素によって提供される。

【0050】

図 4 は、モジュール式サブユニット 1 を備える懸濁結晶化システム 10 の実施形態を示している。システムの基本的な動作は、米国特許第 6,719,954 号に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。ここでは、モジュール式サブユニット 1 は、循環中のスラリ側流の固液分離のための少なくとも 1 つの分離手段 700 と流体連通している。循環を達成するために、本発明に係る懸濁結晶化システムは、パイプ S11 と循環ポンプ 710 を有する外部回路ループを備える。この実施形態では、パイプ S11 は、モジュール式サブユニット 1 と、一端は主供給導管 301 を介して、他の端は、主排出導管 401 を介して、接続される。分離手段 700 は、ハイドロサイクロン、遠心分離機、洗浄塔、又はフィルタであってもよい。個々のサブユニット 1 は、後で図 5 に示すような多段システムの場合、同一又は異なる分離手段 700 を有してもよい。分離手段 700 で、結晶が液相から分離される。その後、液相の一部をシステムから除去することができる。残りのスラリは、更なる処理のために、モジュール式サブユニット 1 に再導入される。

【0051】

図 5 に示す 2 段の懸濁結晶化システム 10 は、本発明の別の好ましい実施形態を概略的に例示する。ここで、システム 10 は、1 つの段を A、他の段を B とそれぞれ表す 2 段のモジュール式サブユニット 1 を備え、これらは、中間壁 204 によって、互いに分離されている。2 段の各々は、供給タンク（730 A、730 B）、結晶化セグメント（100 A、100 B）、混合セグメント（200 A、200 B）、分離手段（700 A、700 B）、及び循環ポンプ（710 A、710 B）を備える外部循環パイプ（S11、S21）で、それぞれ実行される。段 A の循環を達成するために、外部循環パイプ S11 は、一端が、混合セグメント 200 A の出口 206 A を介して、他の端が、主供給導管 301 を介して、モジュール式サブユニット 1 と接続される。同様に、段 B の外部循環の場合、外部循環パイプ S21 は、一端が、主排出導管 401 を介して、他の端が、結晶化セグメン

ト 100B の入口 106B を介して、モジュール式サブユニット 1 と接続される。当業者であれば、図 5 及びその説明から、サブユニット 1 が、適切な追加の中間壁 204 など、及び更なるプロセス段を提供するための追加のセグメントを備え得る方法について、理解するであろう。

【0052】

外部循環ループを有する図 5 の実施形態に係るシステム 10 は、本質的に以下のように動作する。供給原料は、パイプ S10 を経由して、タンク 730A から引き出され、第 1 混合セグメント 200A の入口 205A を介してモジュール式サブユニット 1 に導入される。このように供給すれば、比較的暖かい供給原料によって、より小さな結晶が、第 1 混合セグメント 200 中で溶解し、それによって、分離手段 700A（図示のように、外部循環パイプ S11 から取られたスラリが供給される）における後続の固液分離ステップが改善されるという利点がある。分離手段 700A で、純粋な結晶が液相から分離され、システム 10 から引き出される。実質的に結晶を含まない液相は、更なる結晶化によって液相中の不純物を更に濃縮するため、パイプ S12 を経由して、第 2 段 B の供給タンク 730B に搬送される。両方の段 A 及び B の供給タンクは、接続パイプ S13 を介して相互に流体連通している。接続パイプ S13 は、タンク 730A 及び 730B の双方のそれぞれにおける液体レベルを制御するための簡単な手段を提供する。

【0053】

第 2 段 B の供給原料は、パイプ S20 を経由して、タンク 730B から引き出され、他の第 1 混合セグメント 200B の入口 205B を介して、モジュール式サブユニット 1 に導入される。ここでもまた、このように供給すれば、比較的暖かい供給原料によって、より小さな結晶が、混合セグメント 200B 中で溶解し、それによって、分離手段 700B（図示のように、外部循環パイプ S21 から取られたスラリが供給される）における後続の固液分離ステップが改善されるという利点がある。分離手段 700B で、結晶が液相から分離される。続いて、液相の一部が、システム 10 から引き出される。残りの液相は、パイプ S23 を経由して外部循環パイプ S21 に戻される。この第 2 段 B の分離された結晶部分は、パイプ S22 を経由して段 A の循環スラリに搬送され、それと混合する。このように、2 つの段 A 及び B の機器は、非常に類似している場合が多いことが図 5 から分かる。

【0054】

更に、図 1 ～図 5 は、互いに実質的に垂直に配置された、さまざまなキャップ及びセグメントを示している。実質的に垂直又は実質的に水平に配置すれば、単一の中央回転軸 500 によって、混合セグメントの攪拌機及び結晶化セグメントの回転する機械的スクレーピング手段 104 の両方を駆動することができる、という利点がある。

【0055】

図 6 に示される複数晶析装置 2 段懸濁結晶化システム 10 は、本発明の別の好ましい実施形態を概略的に例示する。ここで、図 5 に記載される結晶化システム 10 は、バッファタンク 720 を経由して分離手段 700 に接続されている複数のモジュール式サブユニット（1 及び 1'）を備えている。このように、本実施形態（図 5 の実施形態と比較して）では、外部循環ループは、更に、バッファタンク 720 を含んでいる。バッファタンク 720 によって、一定の品質の均質な供給原料を、分離手段 700 及びモジュール式サブユニット（1 及び 1'）に、供給することができる。サブユニット（1 及び 1'）の関連する配管及びポンプはまた、x 又は x' などの用語を用いて表されている。

【0056】

本発明のサブユニット 1 及びシステム 10 は、結晶化技術分野で従来知られているような補助設備（ポンプ、供給原料タンク、熱交換器、制御システム、電源、冷却及び加熱流体の供給及び分配手段、バルブ、パイプ、配管、バッファタンク、及び、流量、温度、レベルなどのパラメータを測定するセンサ、を含む）を備えてもよい。本発明の方法及びサブユニット 1 及びシステム 10 は、コンピュータインターフェースによって、簡便に制御することができる。

【0057】

説明の目的のために、さまざまな実施形態を述べてきたが、上述の説明は、本発明の範囲を限定するものと見なしてはならない。したがって、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、多様な変更、改変及び代替を、当業者であれば想起することができる。

【符号の説明】

【0058】

1	モジュール式サブユニット	
4	頂部	
6	底部	
10	懸濁結晶化システム	10
100	第1結晶化セグメント	
101	第1結晶化セグメントの第1入口	
102	冷却手段	
1021	冷却面	
103	結晶成長容積	
104	機械的スクレーピング及び／又は混合手段	
105	第1結晶化セグメントの第1出口	
110	更なる結晶化セグメント	
200	第1混合セグメント	
201	第1混合セグメントの第2入口	20
202	機械的混合手段	
203	第1混合セグメントの第2出口	
204	中間壁	
210	更なる混合セグメント	
300	入口キャップ	
301	主供給導管	
302	入口キャップの第3出口	
400	出口キャップ	
402	出口キャップの第3入口	
500	中央回転軸	30
700	分離手段	
710	循環ポンプ	
720	バッファタンク	
730	供給タンク	
2001	フィルタ手段	
S10	段Aの供給タンクと混合セグメントとの間のパイプ	
S11、S21	それぞれ段A、Bの外部循環パイプ	
S12	段Aの分離手段と段Bの供給タンクとの間のパイプ	
S13	供給タンクAとBとの間の接続パイプ	
S14	段Aのバッファタンクと段Aの分離手段との間のパイプ	40
S15	段Aの供給タンクと段Aのバッファタンクとの間のパイプ	
S20	段Bの供給タンクと混合セグメントとの間のパイプ	
S22	段Bの分離手段と段Aの外部循環パイプ（S11）の間のパイプ	
S23	段Bの分離手段と段Bの外部循環パイプ（S21）との間のパイプ	
S24	段Bのバッファタンクと段Bの分離手段との間のパイプ	
S25	段Bの供給タンクと段Bのバッファタンクとの間のパイプ	
S26	段Bの分離手段と段Aのバッファタンクとの間のパイプ	

【図 1 A】

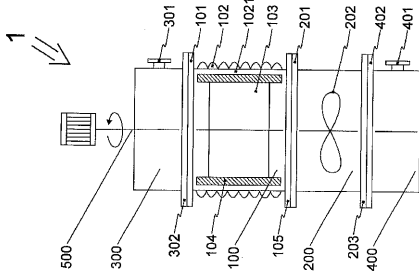


Fig. 1A

【図 1 B】

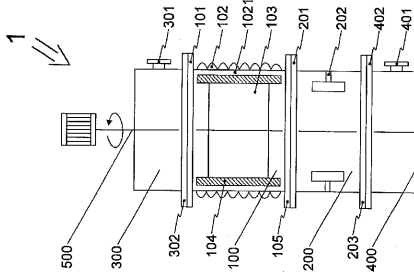


Fig. 1B

【図 2 A】

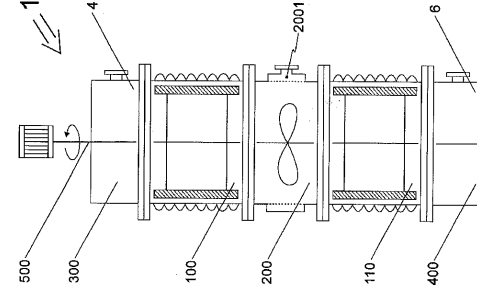


Fig. 2A

【図 2 B】

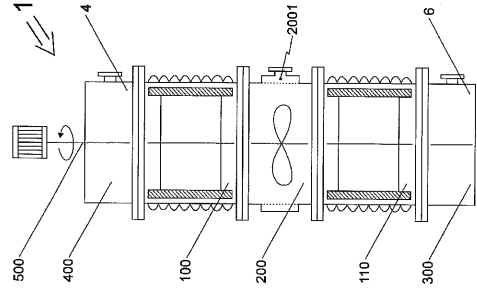


Fig. 2B

【図 3】

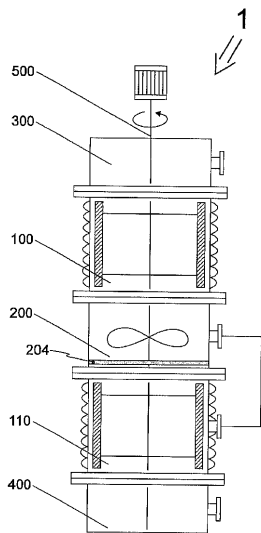
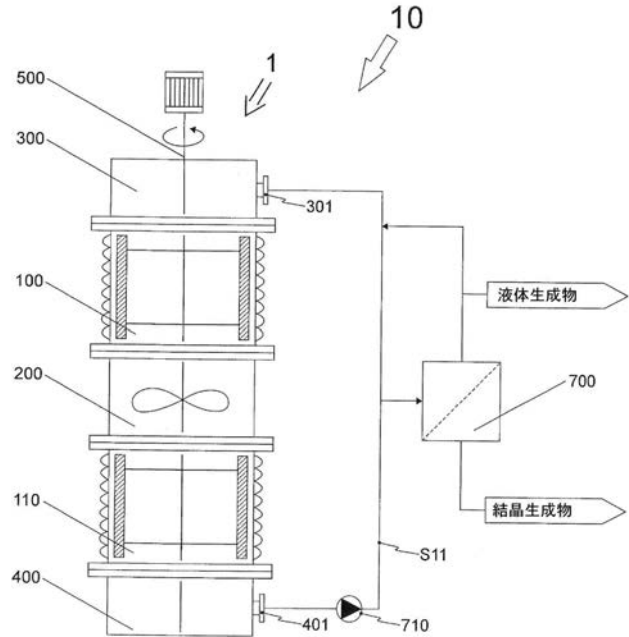
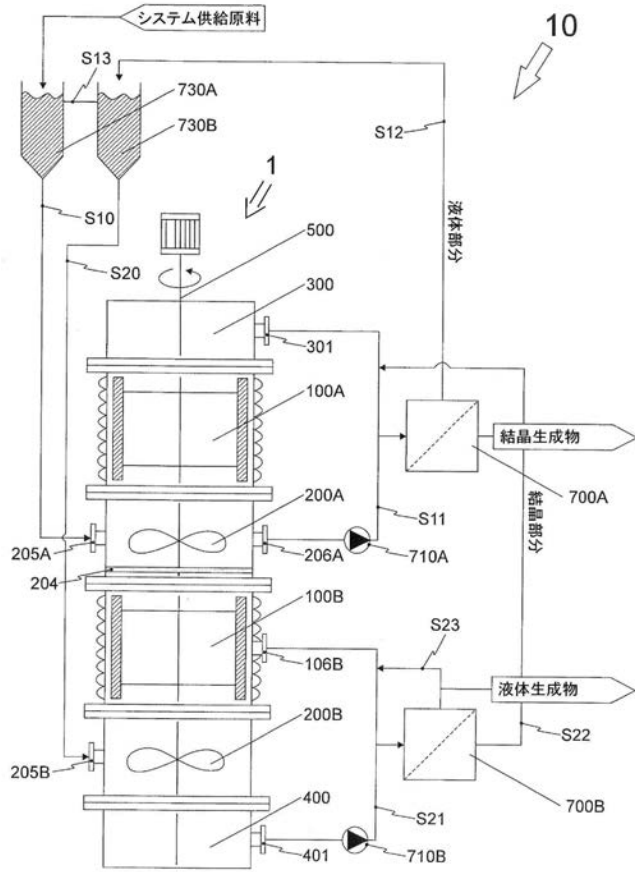


Fig. 3

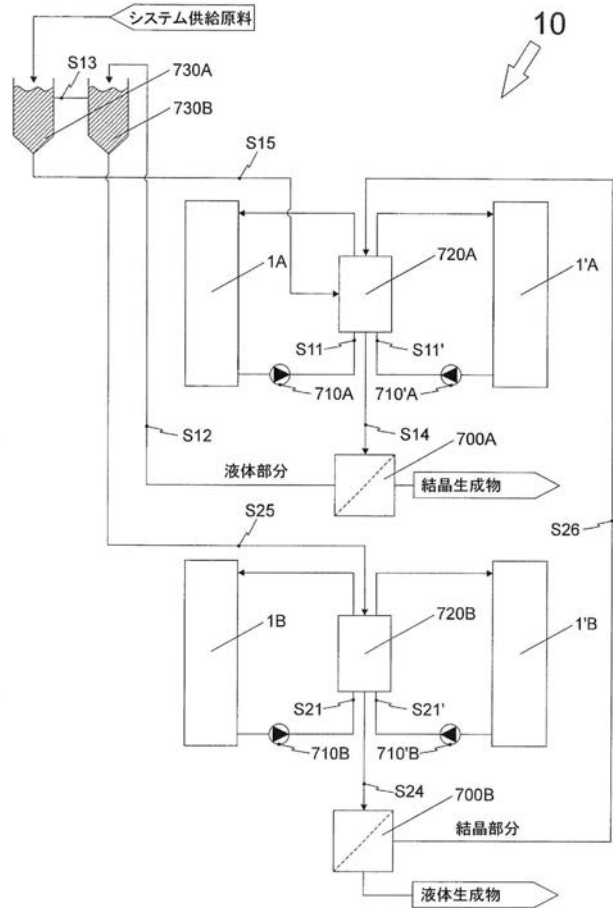
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/077202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D9/00

ADD.

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)

B01D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/113386 A1 (LAROX AG [FI]; EVERS J A [NL]) 25 September 2008 (2008-09-25)	1,3-5,7
Y	figure 2	2,6,8-15
Y	----- WO 2008/155640 A1 (NAGARJUNA ENERGY PRIVATE LTD [IN]; SARKAR MANOJ KUMAR [IN]; GIRI BINAY) 24 December 2008 (2008-12-24)	2,6,8-15
Y	figures 2-3 ----- US 6 241 954 B1 (JANSEN HALBE ANNE [NL] ET AL) 5 June 2001 (2001-06-05)	2,6,8-15
	figure 1 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2015

Date of mailing of the international search report

14/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arrojo, Sergio

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/077202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008113386 A1	25-09-2008	AT 508775 T	15-05-2011
		DK 2136895 T3	15-08-2011
		EP 2136895 A1	30-12-2009
		ES 2366532 T3	21-10-2011
		PT 2136895 E	20-07-2011
		US 2010186444 A1	29-07-2010
		WO 2008113386 A1	25-09-2008
WO 2008155640 A1	24-12-2008	AU 2008264872 A1	24-12-2008
		BR PI0809537 A2	16-09-2014
		CA 2683716 A1	24-12-2008
		CN 101668574 A	10-03-2010
		EP 2162201 A1	17-03-2010
		JP 5436415 B2	05-03-2014
		JP 2010530303 A	09-09-2010
		KR 20100024384 A	05-03-2010
		NZ 579933 A	30-11-2012
		US 2010126193 A1	27-05-2010
		WO 2008155640 A1	24-12-2008
US 6241954 B1	05-06-2001	CA 2268591 A1	06-10-1999
		DE 69920558 D1	04-11-2004
		DE 69920558 T2	24-02-2005
		EP 0948984 A1	13-10-1999
		JP H11342302 A	14-12-1999
		NL 1008812 C2	07-10-1999
		US 6241954 B1	05-06-2001

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	B 0 1 D 9/02	6 0 4
	B 0 1 D 9/02	6 0 5
	B 0 1 D 9/02	6 0 9 A
	B 0 1 D 9/02	6 0 9 B
	B 0 1 D 9/02	6 1 1 A
	B 0 1 D 9/02	6 1 3
	B 0 1 D 9/02	6 1 4
	B 0 1 D 9/02	6 1 5 A
	B 0 1 D 9/02	6 2 2

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US