(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492392 B
(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201480047406.3
(22)申请日 2014.06.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105492392 A
(43)申请公布日 2016.04.13
(30)优先权数据
1356160 2013.06.26 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/063559 2014.06.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/207124 FR 2014.12.31
(73)专利权人 索尔维公司
地址 比利时布鲁塞尔
(72)发明人 D.J.L.萨瓦里
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周李军 徐厚才
(51)Int.Cl.
C01D 7/24(2006.01)
C01D 7/00(2006.01)
C01D 7/40(2006.01)
(56)对比文件
CN 104136372 A,2014.11.05,
US 4478599 ,1984.10.23,
CN 103025661 A,2013.04.03,
US 3725014 ,1973.04.03,
CN 1047839 A,1990.12.19,
审查员 申小维

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

用于制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法

(57)摘要

本发明涉及通过结晶碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐溶液，在该溶液中存在添加剂下制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法，该添加剂选自以下项：硫酸盐，磺酸盐，聚磺酸盐，胺，羟基磺基甜菜碱，聚羧酸盐，多糖，聚醚和醚-酚，碱金属六偏磷酸盐，磷酸盐，磺基琥珀酸盐，酰胺基磺酸盐，氨基磺酸盐，优选地选自具有低于8000g/mol的平均分子量的聚羧酸盐，并且这样使得该添加剂以至少1ppm并且优选地最多200ppm的浓度存在于该溶液中。

CN 105492392 B

1.一种通过结晶从碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶液，在该溶液中存在添加剂下制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法，其特征在于：

-该添加剂选自以下化合物：

• 聚丙烯酸盐；或

• 丙烯酸和马来酸的共聚物，或丙-2-烯酸钠的共聚物，或它们的碱金属盐；

-所述添加剂具有低于8000g/mol的平均分子量；

-并且该添加剂以至少1ppm，且少于200ppm的浓度存在于该溶液中。

2.如权利要求1所述的方法，其中该添加剂选自交联的聚丙烯酸盐。

3.如权利要求1所述的方法，其中该添加剂选自聚丙烯酸盐的碱金属盐。

4.如权利要求1所述的方法，其中该添加剂以至少5ppm的浓度存在于该溶液中。

5.如权利要求1所述的方法，其中该添加剂以至少10ppm的浓度存在于该溶液中。

6.如权利要求1中所述的方法，其中该添加剂以最多100ppm的浓度存在。

7.如权利要求6中所述的方法，其中该添加剂以最多70ppm的浓度存在。

8.如权利要求1或7中任一项所述的方法，其中通过冷却该溶液来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

9.如权利要求8所述的方法，其中该溶液的冷却在70℃与30℃之间进行。

10.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中通过用二氧化碳碳酸化该溶液来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

11.如权利要求10所述的方法，其中该溶液的碳酸化在至少20℃的温度下进行。

12.如权利要求11所述的方法，其中该溶液的碳酸化在至少30℃的温度下进行。

13.如权利要求11所述的方法，其中该溶液的碳酸化在最多95℃的温度下进行。

14.如权利要求11所述的方法，其中该溶液的碳酸化在最多90℃的温度下进行。

15.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中通过蒸发该溶液的至少一部分来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

16.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中通过伴随该溶液的冷却和碳酸化、或者通过伴随该溶液的冷却和碳酸化以及蒸发来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

17.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中用以下的气体进行二氧化碳碳酸化该溶液，该气体包含：基于干气按体积计10％至100％的CO_2。

18.如权利要求17中所述的方法，其中该气体包含：基于干气按体积计至少20％的CO_2。

19.如权利要求17中所述的方法，其中该气体包含：基于干气按体积计至少30％的CO_2。

20.如权利要求17中所述的方法，其中该气体包含：基于干气按体积计至少35％的CO_2。

21.如权利要求1至7中任一项所述的方法，在20℃与95℃之间的温度下进行。

22.如权利要求21中所述的方法，在30℃与90℃之间的温度下进行。

23.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中进行该添加剂的加入用于控制或调整在分离该结晶溶液与这些碱金属碳酸氢盐颗粒之后获得的该碱金属碳酸氢盐颗粒的以下各项：

• 粒度，或者

• 在125μm的筛网上的筛下物或筛上物，或者

• 在250μm的筛网上的筛下物或筛上物。

24.如权利要求23中所述的方法，其中粒度为D10、D50、D90或跨度。

25.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中进行该添加剂的加入用于控制或调整在分离该结晶溶液与该碱金属碳酸氢盐颗粒、然后干燥该碱金属碳酸氢盐颗粒之后获得的这些碱金属碳酸氢盐颗粒的以下各项：

• 溶解时间，或者

• 堆积密度(BD)，或者

• 在校准孔中的流动速率，

• 磨损指数。

26.如权利要求8所述的方法，其中该添加剂的加入可以：

• 降低这些碱金属碳酸氢盐颗粒的250μm的筛网筛上物的分数

• 降低其堆积密度(BD)

相对于在没有添加剂下进行的同一制备。

27.如权利要求1至7中任一项所述的方法，其中该添加剂以少于200ppm的浓度存在，并且其中该添加剂的加入可以：

• 降低该碱金属碳酸氢盐颗粒的粒度或增加其跨度，或者

• 增加其125μm的筛网筛下物，或者

• 缩短其溶解时间，或者

• 降低其堆积密度(BD)，或者

• 增加其磨损指数，

相对于在没有添加剂下进行的同一制备。

28.如权利要求27中所述的方法，其中粒度为D10、D50或D90。

29.碱金属碳酸氢盐颗粒，这些碱金属碳酸氢盐颗粒通过如权利要求1至28中任一项所述的方法可获得并且包含至少10ppm、且少于200ppm的该添加剂。

30.如权利要求29所述的颗粒，其中该碱金属碳酸氢盐颗粒包含至少20ppm的该添加剂。

用于制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法

[0001] 本申请要求于2013年6月26日提交的法国专利申请号1356160的优先权，将该法国专利申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法以及通过所述方法可获得的碱金属碳酸氢盐颗粒。本发明还涉及为了控制由所述颗粒组成的粉末的堆积密度的目的而进行的、和/或为了控制所述颗粒的尺寸的目的而进行的方法。

现有技术

[0003] 碱金属碳酸氢盐，如碳酸氢钠($NaHCO_3$)和碳酸氢钾($KHCO_3$)，是具有许多特性的产品，并且在广泛的应用领域中受到关注，这些领域从制药工业扩展到人类和动物营养学，经过洗涤剂、酸性烟道气的处理、以及有色金属的处理。

[0004] 制造呈固体颗粒形式的这些碳酸氢盐的最常见的手段由以下项组成：通过使用二氧化碳使相应碱金属的碳酸盐(例如碳酸钠或碳酸钾)溶液或者相应碱金属的氢氧化物(例如氢氧化钠或氢氧化钾)溶液碳酸化来结晶这些碳酸氢盐。总体上这些溶液是水性的。然而，水/醇溶剂混合物如水/乙醇混合物也经常使用。还经常通过碳酸氢盐溶液的受控冷却、或者通过此类溶液的蒸发来结晶这些碳酸氢盐。

[0005] 呈颗粒粉末形式的碱金属碳酸氢盐的大多数用途需要控制其堆积密度(在本文中表示为'BD')。这种控制是重要的以便能够控制可以被放入给定的包装(例如袋子、大袋)的重量或者控制装载到具有固定的标准体积的散装运载货车中的重量。此外，此类粉末的工业使用者经常具有体积计量装置，如果所递送的粉末的密度改变则必须调节该体积计量装置，并且这引起时间的损失如果使用不同的批次或者来自不用生产基地的批次。因此，希望在此类碳酸氢盐的生产中具有用于调节其BD的简单的手段。

[0006] 此外，最终使用者对限定的粒度分数感兴趣，这些分数根据以下所需要的特性而优化(为了其应用)：例如溶解速率、与其他粉末均匀混合而不分离的能力、这些粉末的可流动性(为了便于处理)(例如通过倾角或通过穿过校准孔的流动速率测量的)、等等。

[0007] 因此，使用简单并且有效的手段以便能够调节所制造的碳酸氢盐颗粒的粒度分数是重要的。

[0008] 在现有方法中，可以调节几个参数以便控制所获得的粉末的密度以及其粒度。然而，这两个特征不是处于一对一的关系。实际上，堆积密度依赖于几个因素，其中我们可以提及的是：颗粒的尺寸、粒度分布(在不同粒度分数内的颗粒的按重量计分布、单峰或多峰分布、宽或窄的粒度分布)、颗粒的形成因素(圆度、稳健性、最大凹度的尺寸、表面凹度指数)、等等。

[0009] 再一次，在生产此类碳酸氢盐中具有调节颗粒以及尤其是其在具有不同截止直径的筛网上的筛上物或筛下物的尺寸的简单手段是有用的。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及通过结晶碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶液(在下文中表示为:‘该溶液’的溶液),在该溶液中存在添加剂下制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法,该方法的特征在于:

[0012] -该添加剂选自以下化合物:

[0013] • 硫酸盐,特别是硫酸钠和有机硫酸盐;

[0014] • 磺酸盐;

[0015] • 聚磺酸盐;

[0016] • 胺,特别地伯胺、环胺、包含至少一个羧酸基团的季胺;

[0017] • 羟基磺基甜菜碱;

[0018] • 聚羧酸盐;

[0019] • 多糖;

[0020] • 聚醚和醚-酚;

[0021] • 磺基琥珀酸盐;

[0022] • 酰胺基磺酸盐;

[0023] • 氨基磺酸盐;

[0024] • 碱金属六偏磷酸盐,特别是钠或钾的六偏磷酸盐;

[0025] • 磷酸盐,特别是有机磷酸盐,和膦酸盐;

[0026] -并且该添加剂以至少1ppm、有利地至少5ppm、更有利地至少10ppm的浓度存在于该溶液中。

[0027] 实际上,诸位发明人出人意料地发现,在该碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶期间使用的以上列出的这些添加剂使得有可能得到在其粒度、其形成因素、或者甚至其表面电荷电势之间具有协同作用的颗粒,允许所获得的颗粒的堆积密度有大的、可调节的增加,或者密度的降低。它们还使得有可能调整其粒度、以及其粒度分布的变宽或变窄。

[0028] 本发明还涉及如此得到的和/或通过本发明的方法可得到的碱金属碳酸氢盐颗粒。

附图说明

[0029] 图1是通过碳酸化在不加入添加剂的情况下获得的碳酸氢钠颗粒的光学显微镜照片。

[0030] 图2是通过碳酸化在加入添加剂(海藻酸50ppm,实例3,试验11(b))的情况下获得的碳酸氢钠颗粒的光学显微镜照片。

[0031] 定义

[0032] 在本说明书中,从一组要素中选择要素还明确描述了:

[0033] -选择两个或选择若干个该组中的要素,

[0034] -从由已经从其中除去一个或多个要素的该组要素组成的要素子组中选择要素。

[0035] 此外,必须理解,本说明书中描述的装置、方法或用途的要素和/或特征可以以所有可能的方式与该装置、方法或用途的其他要素和/或特征明确地或隐含地组合,同时依然在本说明书的范围内,并且必须被视为形成本说明书的组成部分。

[0036] 在以下给出的本说明书的段落中,更详细地定义了本发明的不同实施例或变体。

如此定义的每个实施例或变体可以与另一个实施例或与另一个变体结合，并且这用于每个实施例或变体，除非另外说明或明确不相容(当同一值参数的范围是无关联的时)。具体地，表示为是优选的或有利的任何变体可以与表示为是优选的或有利的另一个变体或与其他变体结合。

[0037] 在本说明书中，对于由下限、或上限、或由下限和上限定义的变量的值的范围的描述还包括其中该变量对应地选自以下值范围的实施例：不包括该下限，或者不包括该上限，或者不包括该下限和该上限。

[0038] 在本说明书中，对于同一个变量的值的几个连续范围的描述还包括其中该变量选自包括在这些连续范围中的任何其他中间范围的实施例的描述。因此，例如当描述“数量X总体上是大于10、有利地大于15”时，本说明书还描述了以下实施例，其中：“该数量X是大于11”，或者还有以下实施例，其中：“该数量X是大于13.74”等；11或13.74是在10与15之间的值。

[0039] 术语“包含”包括了“主要由……组成”以及“由……组成”。

[0040] 在本说明书中，以单数形式使用“一个/一种(a)”或“一个/一种(one)”还包含复数(“一些”)，并且反之亦然，除非上下文清楚地指明相反的意思。作为实例，“一种添加剂”表示一种添加剂或多于一种添加剂。

[0041] 如果术语“约”用在数值之前，则后者对应于标称数值的±10％的变化，除非另外说明。

[0042] 术语“平均值”表示数量平均值，除非另外说明。

[0043] 术语“ppm”表示按重量计表示的百万分率(例如1ppm＝1mg/千克)。

[0044] 颗粒的粒度分布的术语‘粒度展开(granulometric spread)’或‘跨度(span)’在本说明书中对应于以下比率：(D90-D10)/D50，术语D90表示以下直径：对于该直径90wt％的颗粒具有小于或等于D90的尺寸，术语D50表示以下直径：对于该直径50wt％的颗粒具有小于或等于D50的尺寸(按重量计的平均尺寸)，术语D10表示以下直径：对于该直径10wt％的颗粒具有小于或等于D10的尺寸。

[0045] 发明的详细说明

[0046] 本发明涉及用于通过结晶从碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶液(在下文中称为：‘该溶液’的溶液)开始在该溶液中存在添加剂下制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法，用于改变：

[0047] -这些颗粒的粒度分布，特别是小于125μm的‘细’颗粒的分数、或者大于250μm的‘粗’颗粒的分数、或者‘粒度展开’(或‘跨度’)

[0048] -或它们的BD，

[0049] -或它们的溶解时间，

[0050] -或它们的倾角，

[0051] -或它们的流动速率，

[0052] -或它们的磨损指数。

[0053] 实际上，诸位发明人发现，在下文中提及的各种添加剂是可以以小量用在碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐溶液(其中使碱金属碳酸氢盐的晶体结晶)中的碱金属碳酸氢盐的晶体的结晶的改性剂。

[0054] 在本说明书中，‘碱金属碳酸氢盐颗粒’指的是包含至少60％、有利地至少75％、更有利地至少85％、甚至更有利地至少90％或至少95％或至少99％的碱金属碳酸氢盐的颗粒。总体上，在本发明中，该碱金属碳酸氢盐颗粒包含最多40％、有利地最多25％、更有利地最多15％、甚至更有利地最多10％或最多5％或最多1％的碱金属碳酸盐。在本发明中，该碱金属颗粒还可以含有小含量的碳酸氢铵，一般最多2％、或最多1％或最多0.7％的碳酸氢铵。值得注意地当这些颗粒在含有氨的溶液中结晶时情况就是这样，如在苏威(Solvay)氨法中碳酸氢钠的结晶中，为了制造碳酸钠。在这种方法中得到的碱金属碳酸氢盐颗粒总体上是用表述‘粗碳酸氢盐’表示(参见乌尔曼工业化学百科全书(Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry)，2012年，威利-VCH出版社股份有限公司，魏因海姆(Wiley-VCH Verlag GmbH&Co,Weinheim)，“碳酸钠”，第33卷第307页)。

[0055] 在本发明中，该碱金属碳酸氢盐可以是锂、钠、钾、铷或铯的碳酸氢盐。有利地，该碱金属碳酸氢盐是碳酸氢钠或碳酸氢钠。更有利地，该碱金属碳酸氢盐是碳酸氢钠。具体地，在本发明中，该碱金属碳酸氢盐颗粒有利地是包含至少99％的碳酸氢钠以及小于1％的碳酸钠或水的颗粒。

[0056] 本发明是基于在本说明书中提及的添加剂的作用的发现，其中在以下更详细地描述该方法的不同变体和/或由该方法的所述变体得到的产物。

[0057] 项目1.用于通过结晶从碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶液(在下文中表示为：‘该溶液’的溶液)开始在该溶液中存在添加剂下制备碱金属碳酸氢盐颗粒的方法，其特征在于：

[0058] -该添加剂选自以下化合物：

[0059] • 硫酸盐，特别是硫酸钠和有机硫酸盐；

[0060] • 磺酸盐；

[0061] • 聚磺酸盐；

[0062] • 胺，特别地伯胺、环胺、包含至少一个羧酸基团的季胺；

[0063] • 羟基磺基甜菜碱；

[0064] • 聚羧酸盐；

[0065] • 多糖；

[0066] • 聚醚和醚-酚；

[0067] • 磺基琥珀酸盐；

[0068] • 酰胺基磺酸盐；

[0069] • 氨基磺酸盐；

[0070] • 碱金属六偏磷酸盐，特别是钠或钾的六偏磷酸盐；

[0071] • 磷酸盐，特别是有机磷酸盐，和膦酸盐；

[0072] -并且该添加剂以至少1ppm、有利地至少5ppm、更有利地至少10ppm的浓度存在于该溶液中。

[0073] 项目2.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是有机硫酸盐并且选自以下化合物：

[0074] • 包含从4至20个碳、优选地从8至16个碳、或从8至14个碳的烷基硫酸盐，如月桂基硫酸盐(十二烷基硫酸盐)，

[0075] • 烷基醚硫酸盐(如Rhodapex ESB-70/A2)；

[0076] 项目3.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是磺酸盐并且选自以下化合物：

[0077] • 烷基磺酸盐；

[0078] • 烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐；特别是十二烷基(磺酸基苯氧基)苯磺酸二钠(CAS 28519-02-0，如Rhodacal DSB)、2,2'(或3,3')-氧双[5(或2)-十二烷基苯磺酸二钠(CAS 25167-32-2)、烷基萘磺酸钠(如Rhodacal BX-78)、异丙胺十二烷基苯磺酸盐(如Rhodacal 330)；

[0079] • 聚磺酸盐，特别是聚乙烯基磺酸以及其碱金属盐；

[0080] • 氨基磺酸盐，特别是：N-甲基牛磺酸、N-甲基牛磺酸钠(sodium N-methyltaurinate)、异丙胺十二烷基苯磺酸盐；

[0081] • 酰胺基磺酸盐，特别是具有大于6个碳的那些，特别是：2-[甲基油酰基氨基]乙烷-1-磺酸钠(如Geropon T/77)；

[0082] • 磺基琥珀酸盐，特别是多库酯钠(如Geropon SDS、Aerosol OT、Constonate、Diomedicone、Clestol、Complemix、Defilin、Dioctlyn、Dioctylal、Diosuccin)；

[0083] 项目4.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是胺，并且选自以下化合物：

[0084] • 伯胺，特别是己二胺；

[0085] • 包含至少一个羧酸基团的季胺，特别是具有下式的季胺：$(H_3C)_3$-N-R-COOH，其中R＝$(CH_2)_n$并且n＝1至4，特别是三甲基甘氨酸(或甜菜碱)；

[0086] • 包含至少一个磺酸盐基团的季胺，特别是羟基磺基甜菜碱，如椰油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱(如Mirataine CBS)；

[0087] • 环胺(如Miranol DM)；

[0088] 项目5.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是聚羧酸盐，并且优选地选自以下化合物：聚丙烯酸盐，特别是交联的聚丙烯酸盐，或丙烯酸和马来酸的共聚物、或丙-2-烯酸钠的共聚物(如：Polyco、Rhotex GS、Acrysol lmw-45N、Hiviswako 105)；特别是具有低于8000g/mol、或者大于或等于8000g/mol的平均分子量的聚丙烯酸盐或丙烯酸和马来酸的共聚物、或它们的碱金属盐；

[0089] 项目6.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是多糖，并且优选地选自以下化合物：

[0090] • 瓜尔胶以及其衍生物，特别是羟丙基瓜尔胶(如Jaguar HP-105)；

[0091] • 海藻酸及其盐如钠盐或钙盐或铜盐(如：Kaltostat、Calginat、Landalgine、Kalrostat、Kelacid、Vocoloid、Xantalgin)；

[0092] • 羧甲基纤维素(如Aquaplast、Carmethose、Cellofas、Cellpro、Cellugel、Collowel、Ethoxose、Orabase、Lovosa)；

[0093] 项目7.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是聚醚或醚-酚或聚芳香酯，并且优选地选自以下化合物：

[0094] • 聚乙二醇单(三苯乙烯基苯基)醚；

[0095] • 乙氧基化的油醇(如Rhodasurf ON/870-E)；

[0096] • 支链的辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇(如Igepal CA630)；

[0097] • 乙氧基化的聚芳基酚，特别是乙氧基化的三苯乙烯基酚(如Soprophor CY/8)；

[0098] 项目8.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是磺基琥珀酸盐，并且优选地选自以

下化合物：

[0099] • 磺基琥珀酸盐，特别是：多库酯钠(如Aerosol OT、Constonate、Diomedicone、Clestol、Complemix、Defilin、Dioctlyn、Dioctylal、Diosuccin)；

[0100] 项目9.根据项目1所述的方法，其中该添加剂是有机磷酸盐或膦酸盐，并且优选地选自以下化合物：

[0101] • 聚氧乙烯烷基醚磷酸盐，其烷基链有利地包含从6至20个碳，特别是聚氧乙烯十八烯基醚磷酸盐(如Lubrophos LB/400-E)；

[0102] • 聚(氧-1,2-乙二基),α-(二壬基苯基)-ω-羟基-磷酸盐(如RHODAFAC RM-510)；

[0103] • 具有半结构式((HO)$_2$OP)-R的烷基膦酸或羟烷基膦酸，其中R是烷基、或羟烷基，特别地其中R是具有1至3个碳的烷基，或者R是包含1至3个碳以及1至2个羟基(-OH)的羟烷基，或者它们的盐，特别是其碱金属如钠或钾的盐；

[0104] • 烷基-二膦酸，特别是具有半结构式((HO)$_2$OP)-R-(PO(OH)$_2$)的那些并且其中R是烷基、或羟烷基，特别地其中R是具有1至3个碳的烷基，或者R是包含1至3个碳以及1至2个羟基(-OH)的羟烷基(如依替膦酸((HO)$_2$OP)-C(CH$_3$)OH-(PO(OH)$_2$))，或者它们的盐，特别地其碱金属如钠或钾的盐；

[0105] • 具有半结构式((HO)$_2$OP-R)$_3$-N的次氨基-烷基-膦酸，其中R是具有1至5个碳的烷基链，或者它们的盐，特别地其碱金属如钠或钾的盐，特别地次氨基-三-(甲膦)酸或其盐，特别地其碱金属如钠或钾的盐。

[0106] 项目10.根据项目1至9中任一项所述的方法，其中该添加剂以最多200ppm、有利地最多100ppm、更有利地最多70ppm的浓度存在。

[0107] 项目11.根据项目1至10中任一项所述的方法，其中通过冷却该溶液来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0108] 项目12.根据项目11所述的方法，其中该溶液的冷却在70℃与30℃之间进行。

[0109] 项目13.根据项目1至12中任一项所述的方法，其中通过用二氧化碳碳酸化该溶液来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0110] 项目14.根据项目13所述的方法，其中该溶液的碳酸化在至少20℃、有利地至少30℃、并且优选地最多95℃、更优选地最多90℃的温度下进行。

[0111] 项目15.根据项目1至14中任一项所述的方法，其中通过蒸发该溶液的至少一部分来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0112] 项目16.根据项目1至15中任一项所述的方法，其中通过伴随该溶液的冷却和碳酸化、或者通过伴随该溶液的冷却和碳酸化以及蒸发来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0113] 项目17.根据项目13、14或16中任一项所述的方法，其中用以下的气体进行二氧化碳碳酸化该溶液，该气体包含：基于干气按体积计10％至100％的CO_2、有利地基于干气按体积计至少20％的CO_2、更有利地基于干气按体积计至少30％的CO_2、甚至更有利地基于干气按体积计至少35％的CO_2。

[0114] 项目18.根据项目1至17中任一项所述的方法，在20℃与95℃之间、优选地30℃与90℃之间的温度下进行。

[0115] 项目19.根据项目1至18中任一项所述的方法，其中进行该添加剂的加入用于控制或调整在分离该结晶溶液与该碱金属碳酸氢盐颗粒之后获得的该碱金属碳酸氢盐颗粒的

以下各项：

[0116] • 粒度(如D10、D50、D90或跨度)，或者

[0117] • 在125μm的筛网上的筛下物或筛上物，或者

[0118] • 在250μm的筛网上的筛下物或筛上物。

[0119] 项目20.根据项目1至19中任一项所述的方法，其中该添加剂的加入用于控制或调整在分离该结晶溶液与该碱金属碳酸氢盐颗粒、然后干燥该碱金属碳酸氢盐颗粒之后获得的该碱金属碳酸氢盐颗粒的以下各项：

[0120] • 溶解时间，或者

[0121] • 堆积密度(BD)，或者

[0122] • 在校准孔中的流动速率，

[0123] • 磨损指数。

[0124] 项目21.根据项目20所述的方法，根据该方法该添加剂的加入使得有可能提高BD，并且该碱金属碳酸氢盐颗粒的BD的提高相对于在相同的结晶条件下但不加入添加剂所得到的碱金属碳酸氢盐颗粒的BD是至少10％、或至少20％、或至少30％、或至少40％、或至少50％、或至少60％、或者至少70％、或至少80％、或至少90％、或至少100％。

[0125] 项目22.根据项目21所述的方法，根据该方法该添加剂的加入使得有可能降低BD，并且该碱金属碳酸氢盐颗粒的BD的降低相对于在相同的结晶条件下但不加入添加剂所得到的碱金属碳酸氢盐颗粒是至少10％、或至少15％。

[0126] 项目23.根据项目19所述的方法，进行该方法用于控制该碱金属碳酸氢盐颗粒的尺寸，特别地用于控制该碱金属碳酸氢盐颗粒的125μm的筛网筛下物或250μm的筛网筛上物。

[0127] 项目24.根据项目19至21中任一项所述的方法，其中添加剂的加入使得有可能：

[0128] • 增加该碱金属碳酸氢盐颗粒的粒度(如D10、D50、D90)或降低其跨度，或者

[0129] • 降低其125μm的筛网筛下物，或者

[0130] • 增加其250μm的筛网筛上物，或者

[0131] • 缩短其溶解时间，或者

[0132] • 增加其堆积密度(BD)，或者

[0133] • 降低其磨损指数，

[0134] 相对于将在没有添加剂下进行的同一制备，

[0135] 并且在所述方法中该添加剂选自在项目6中列出的添加剂(多糖)，特别地海藻酸或羧甲基纤维素。

[0136] 项目25.根据项目24所述的方法，其中通过冷却和/或碳酸化来进行该碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0137] 项目26.根据项目19至21中任一项所述的方法，其中添加剂的加入使得有可能：

[0138] • 增加该碱金属碳酸氢盐颗粒的粒度(如D10、D50、D90)或降低其跨度，或者

[0139] • 降低其125μm的筛网筛下物，或者

[0140] • 增加其250μm的筛网筛上物，或者

[0141] • 缩短其溶解时间，或者

[0142] • 增加其堆积密度(BD)，或者

[0143] • 降低其磨损指数，

[0144] 相对于在没有添加剂下进行的同一制备，

[0145] 并且在所述方法中该添加剂选自在项目5中列出的添加剂(聚羧酸盐)并且选自：具有大于或等于8000g/mol的平均分子量的聚丙烯酸盐，特别地交联的，或丙烯酸和马来酸的共聚物或它们的碱金属盐。

[0146] 项目27.根据项目19、20或22中任一项所述的方法，其中添加剂的加入使得有可能：

[0147] • 降低该碱金属碳酸氢盐颗粒的粒度(如D10、D50、D90)或增加其跨度，或者

[0148] • 增加其125μm的筛网筛下物，或者

[0149] • 降低其250μm的筛网筛上物，或者

[0150] • 缩短其溶解时间，或者

[0151] • 降低其堆积密度(BD)，或者

[0152] • 增加其磨损指数，

[0153] 相对于在没有添加剂下进行的同一制备，

[0154] 并且在所述方法中该添加剂选自在项目5中列出的添加剂(聚羧酸盐)并且选自：具有低于8000g/mol的平均分子量的聚丙烯酸盐，特别地交联的，或丙烯酸和马来酸的共聚物或它们的碱金属盐。

[0155] 项目28.根据项目26或27所述的方法，其中通过冷却和/或碳酸化来进行该碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0156] 项目29.根据项目19、20或22中任一项所述的方法，其中添加剂的加入使得有可能：

[0157] • 降低该碱金属碳酸氢盐颗粒的粒度(如D10、D50、D90)或增加其跨度，或者

[0158] • 增加其125μm的筛网筛下物，或者

[0159] • 降低其250μm的筛网筛上物，或者

[0160] • 缩短其溶解时间，或者

[0161] • 降低其堆积密度(BD)，或者

[0162] • 增加其磨损指数，

[0163] 相对于在没有添加剂下进行的同一制备，

[0164] 并且在所述方法中该添加剂选自在项目9中列出的添加剂(有机磷酸盐或膦酸盐)。

[0165] 项目30.根据项目29所述的方法，其中通过冷却和/或碳酸化来进行该碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0166] 项目31.碱金属碳酸氢盐颗粒，该碱金属碳酸氢盐颗粒通过根据项目1至30中任一项所述的方法可获得并且包含至少10ppm、有利地至少20ppm的该添加剂。

[0167] 总体上，这些添加剂在本发明中以在该溶液中至少1ppm、有利地至少5ppm、更有利地至少10ppm的浓度使用。

[0168] 以ppm(百万分率)计的量是按重量计表示的并且对应于引入到该溶液中的添加剂的量(如果结晶以分批(不连续的)过程进行)，或者对应于相对于进料到该结晶装置中的溶液引入的添加剂的比例(如果连续地进行结晶)。它们对应于每kg的溶液中mg的添加剂的活

性物质。

[0169] 这些添加剂的低浓度是足以在所获得的碳酸氢盐颗粒上具有显著的效果。然而，太高的添加剂的浓度不利地影响该碱金属碳酸氢盐的纯度。在本发明中，该添加剂以最多200ppm、有利地最多100ppm、更有利地最多70ppm、甚至更有利地最多50ppm的浓度存在。

[0170] 在该溶液中约(即±10％)的：10ppm、或20ppm、或50ppm的添加剂的量是特别有利的。

[0171] 然而，可以调节添加剂的量以便调节参数(例如BD)、或者筛网筛上物的粒度参数(特别地在125μm或250μm的)的希望值。

[0172] 碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶液优选地是水溶液，该水溶液包含从1wt％至30wt％的碱金属碳酸盐和/或包含1wt％至18wt％的碱金属碳酸氢盐。

[0173] 根据本发明的颗粒的结晶可以在接种或不接种碱金属碳酸氢盐的晶体下来进行。

[0174] 在根据本发明的优选的实施例中，接种该溶液。在使用接种的分批结晶的情况下，在根据本发明的碳酸氢盐颗粒的结晶开始之前引入大约0.1％至10％的碳酸氢盐晶体的接种量。在连续进行结晶的情况下，在该结晶装置中进行生产的碳酸氢盐晶体的悬浮液密度构成了接种自身。在这种情况下，相对于该结晶母液中颗粒的悬浮液的重量，碱金属碳酸氢盐颗粒的悬浮液密度总体上是从0.1wt％至25wt％。

[0175] 在根据本发明的第一实施例中，通过冷却该溶液来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0176] 在根据本发明的第二实施例中，通过用二氧化碳碳酸化该溶液来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0177] 在根据本发明的第三实施例中，通过蒸发该溶液的至少一部分来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。

[0178] 以上提及的三个实施例中的每一个可以结合在本发明中。具体地，在根据本发明的第四实施例中，通过伴随该溶液的冷却和碳酸化、或者通过伴随该溶液的冷却和碳酸化以及蒸发来进行碱金属碳酸氢盐颗粒的结晶。在通过用包含二氧化碳的气体碳酸化来进行结晶时的情况下，在结晶颗粒的悬浮液的温度下该气体注射可能不被该溶液的溶剂饱和。在这种情况下，该气体的注射伴随有该溶液的溶剂的部分蒸发。这还导致了该溶液的冷却。

[0179] 在以上实施例的每一个中，在本发明中当在通过结晶制备颗粒的过程中存在至少两种液相和气相时，当该连续相是液相时以及当该气相是该液相中的分散相时是优选的。

[0180] 在以上实施例的每一个中，当存在该溶液的碳酸化时，用以下的气体进行二氧化碳碳酸化该溶液，该气体总体上包含：基于干气按体积计10％至100％的CO_2、有利地基于干气按体积计至少20％的CO_2、更有利地基于干气按体积计至少30％的CO_2、甚至更有利地基于干气按体积计至少35％的CO_2。

[0181] 在本发明中，通过结晶来制备碱金属碳酸氢盐颗粒总体上在20℃与95℃之间的温度下进行。温度是至少30℃是有利的。还有利的是温度是最多90℃。

[0182] 通过以下程序测量碱金属碳酸氢盐颗粒的堆积密度：将颗粒放进截头形状(truncated shape)的光滑的钢料斗(顶部直径53mm，底部直径21mm，高度58mm)中，该钢料斗在底部通过由横向的光滑钢板组成的闭合器件来关闭。然后通过移动该闭合器件打开该料斗的底部，并且将这些颗粒收集在位于(其顶部)该闭合器件下方小于5cm处的50cm^3的圆

筒(内径37mm,高度46mm)中。然后将在该圆筒上方凸出的过量的颗粒弄平,不夯实该粉末,并且检查整个圆筒用粉末填充至边缘,称量在该50cm^{3}中含有的粉末的重量并且将该粉末的("自由")堆积密度表示为对于50cm^{3}体积提及的该粉末的表观重量,以kg/升或kg/m^{3}表示。

[0183] 给出以下实例来说明本发明的某些实施例。它们在任何情况下都不是限制性的。

[0184] 实例

[0185] 实例1-通过冷却来结晶碳酸氢钠颗粒-控制自由堆积密度。

[0186] 所使用的设备:500ml的双夹套烧杯,通过磁力棒以350rev/min搅拌。布氏(Büchner)过滤器和实验室真空泵。

[0187] 操作条件:

[0188]

初始的水溶液浓度		晶种		搅拌速度
需要的 $[NaHCO_3]$	需要的 $[Na_2CO_3]$	类型	量值	
g/kg	g/kg	-	g	rev/min
117	70	BICAR 200 μm-250 μm	1	350

[0189] 表1-试验的操作条件。

[0190] 用作晶种的"BICAR"是来自苏威公司的筛分在200μm与250μm之间的药典品质(Pharmacopeia quality)的"BICAR®Codex"品牌的碳酸氢钠。

[0191]

温度			在30°C的熟化时间
初始	降低的速率	最终	
°C	°C/h	°C	min
70	40	30	30

[0192] 表2-试验的操作条件(续)。

[0193] 通过冷却结晶的步骤结束时,在布氏过滤器上过滤碳酸氢盐颗粒的悬浮液并且用50ml的被碳酸氢钠饱和的乙醇洗涤,以便除去大部分结晶母液。然后在露天将这些颗粒干燥过夜。由于干燥,将这些团聚体在不锈钢板上用橡皮塞以轻微的手压破碎,然后在500μm筛分所获得的粉末。

[0194] 没有添加剂的参考试验的结果

[0195]

试验	添加剂	BD g/L
12-2	没有添加剂	403
12-3	没有添加剂	422
12-4	没有添加剂	425
12-5	没有添加剂	423
12-6	没有添加剂	452
22-1	没有添加剂	436
22-2	没有添加剂	426
22-3	没有添加剂	439
22-4	没有添加剂	412
22-5	没有添加剂	420
22-6	没有添加剂	443
	平均 BD	427
	标准偏差	14
	变异系数	3%

[0196] 表3-没有添加剂的颗粒粉末的BD。

[0197] 下表(表4.a)只给出了以下添加剂,对于这些添加剂BD大于参考试验的平均BD+3标准偏差(即>470kg/m^3)。然而,比率BD add/BD ref是在添加剂存在下结晶的碳酸氢钠的BD除以没有添加剂下结晶的碳酸氢钠的平均BD(即427kg/m^3)的比率:

[0198]

试验	添加剂	[添加剂]	BD	BD add / BD ref
		mg/kg	g/L	-
13-3	甜菜碱	20	483	1.1
24-6	Mirataine CBS	20	486	1.1
31-5	Rhodacal DSB	20	486	1.1
31-2	Rhodacal DSB	20	488	1.1
15-4	聚乙烯基磺酸	20	489	1.1
19-5	聚丙烯酸钠	20	492	1.2
16-1	海藻酸	20	498	1.2
13-4	羧甲基纤维素	20	501	1.2
15-6	聚乙烯基磺酸	20	502	1.2
19-2	聚丙烯酸钠	20	504	1.2

27-2	Soprophor CY/8	20	506	1.2
16-3	海藻酸	20	513	1.2
19-1	大豆卵磷脂	20	525	1.2
37-5	Rhodacal BX-78	20	529	1.2
37-2	Rhodacal BX-78	20	532	1.2
40-2	六偏磷酸钠	20	539	1.3
26-5	Geropon SDS	20	542	1.3
37-4	Rhodacal 330	20	552	1.3
19-3	大豆卵磷脂	20	552	1.3
26-2	Geropon SDS	20	559	1.3
35-2	Rhodacal DSB	50	568	1.3
40-4	Rhodacal BX-78	50	571	1.3
42-3	六偏磷酸钠	20	574	1.3
37-6	Rhodacal 330	20	575	1.3
40-6	Rhodacal BX-78	50	576	1.3
42-6	六偏磷酸钠	20	577	1.4
42-5	六偏磷酸钠	20	578	1.4
19-6	六偏磷酸钠	20	587	1.4
40-1	六偏磷酸钠	20	592	1.4
35-5	Rhodacal DSB	50	596	1.4
42-1	六偏磷酸钠	20	598	1.4
19-4	六偏磷酸钠	20	600	1.4
40-3	六偏磷酸钠	20	603	1.4
26-4	Geropon T/77	20	609	1.4

[0199]

[0200] 表4.a-有添加剂的颗粒粉末的BD以及有和没有添加剂的对比。

试验	添加剂	[添加剂]	BD	BD add / BD ref
		mg/kg	g/L	-
42-4	六偏磷酸钠	20	624	1.5
18-2	聚乙烯基磺酸	50	640	1.5
41-4	Rhodacal 330	50	640	1.5
26-6	Geropon T/77	20	644	1.5
18-5	聚乙烯基磺酸	50	646	1.5
41-6	Rhodacal 330	50	664	1.6
21-4	聚乙烯基磺酸	50	666	1.6
18-1	十二烷基硫酸钠	10	686	1.6
21-6	聚乙烯基磺酸	50	692	1.6
18-4	十二烷基硫酸钠	50	722	1.7

[0201]

[0202]

14-4	十二烷基硫酸钠	20	759	1.8
18-3	十二烷基硫酸钠	10	765	1.8
18-6	十二烷基硫酸钠	50	810	1.9
14-6	十二烷基硫酸钠	20	839	2.0

[0203] 表4.a(续)-有添加剂的颗粒粉末的BD以及有和没有添加剂的对比。

[0204]

BD (kg/m^3) - 聚丙烯酸钠的分子量以及所加入的添加剂的量的作用				
聚丙烯酸钠的分子量 (g/mol)	10 ppm	20 ppm	30 ppm	50 ppm
1800	322	296	300	273
2100	367	345	-	268
8000	464	504	560	630
14 800	458	582	644	898
1 250 000	442	477	553	697

[0205] 表4.b-使用不同分子量(平均分子量)的聚丙烯酸盐类型的添加剂获得的颗粒粉末的BD(kg/m^3)。

[0206] 备注：

[0207] -对于10ppm的添加剂(ppm＝mg活性物质/kg初始液体)：

[0208] $600kg/m^3<BD<700kg/m^3$(因子1.4至2.0)，使用十二烷基硫酸钠

[0209] -对于20ppm的添加剂(ppm＝mg活性物质/kg初始液体)：

[0210] ○$470kg/m^3<BD<600kg/m^3$：

[0211] 甜菜碱

[0212] Mirataine CBS

[0213] Rhodacal DSB

[0214] 聚乙烯基磺酸

[0215] 平均分子量≥8000g/mol的聚丙烯酸钠

[0216] 海藻酸

[0217] 羧甲基纤维素

[0218] Soprophor CY/8

[0219] Rhodacal BX-78

[0220] 六偏磷酸钠

[0221] Geropon SDS

[0222] Rhodacal 330

[0223] 大豆卵磷脂

[0224] Geropon T/77

[0225] ○$600kg/m^3<BD<700kg/m^3$：

[0226] Geropon T/77

[0227] 六偏磷酸钠。

[0228] ○BD>700kg/m^3：

[0229] 十二烷基硫酸钠。

[0230] -对于50ppm的添加剂(ppm＝mg活性物质/kg初始液体)：

[0231] ○470kg/m^3<BD<600kg/m^3，使用Rhodacal DSB、Rhodacal BX-78

[0232] ○630kg/m^3<BD<898kg/m^3，使用具有至少8000g/mol平均分子量的聚丙烯酸钠

[0233] ○600kg/m^3<BD<700kg/m^3，使用聚乙烯基磺酸，Rhodacal 330

[0234] ○BD>700kg/m^3，使用十二烷基硫酸钠。

[0235] 下表(表4.c)只给出了以下添加剂，对于这些添加剂BD低于参考试验的平均BD负1.4标准偏差(即≤407g/L)。

[0236]

试验	添加剂	[添加剂]	BD	BD add / BD ref
		mg/kg	g/L	-
	Lubrophos LB/400-E	20	404	0.95
	Rhodafac RM 510	20	407	0.95
	腈-三-(甲烷-膦)酸	20	380	0.89
	依替膦酸	20	369	0.86

[0237] 表4.c-有添加剂(有机磷酸盐和膦酸盐)的颗粒粉末的BD以及有和没有添加剂的对比。

[0238] 对于有机磷酸盐和膦酸盐的解释：

[0239] -对于20ppm的添加剂(ppm＝mg活性物质/kg初始液体)：

[0240] 369kg/m^3<BD<407kg/m^3(因子0.86至0.95)，使用有机磷酸盐或膦酸盐；即，相对于参考BD降低5％至14％的BD。

[0241] 实例2-通过冷却结晶碳酸氢钠颗粒-控制筛网筛上物。

[0242] 设备以及操作条件：与实例1中的相同(尤其是参见表1和2)。

[0243] 没有添加剂的参考试验的结果：

[0244]

试验	添加剂	<125 μm 的分数 (wt%)	125 μm < F < 250 μm (wt%)	F > 250 μm (wt%)
12-1	没有添加剂	21	64	14
12-2	没有添加剂	22	62	16
12-3	没有添加剂	28	61	11
12-4	没有添加剂	23	53	24
12-5	没有添加剂	27	62	11
12-6	没有添加剂	31	58	11
22-1	没有添加剂	26	57	17
22-2	没有添加剂	25	59	16
22-3	没有添加剂	32	55	12
22-4	没有添加剂	18	60	22
22-5	没有添加剂	29	59	13
	平均值	26	59	15
	标准偏差	4	3	5
	变异系数	17%	5%	31%

[0245] 表5-没有添加剂的参考试验的结果-颗粒粉末的在振动筛网上的筛上物。

[0246] 有添加剂的试验的结果：

[0247] 下表(表6)仅给出了以下添加剂，对于这些添加剂125μm的筛下物大于38wt％(＞没有添加剂的参考试验的平均值+3标准偏差)。此外，比率F add/F ref是在添加剂存在下结晶的碳酸氢钠的125μm的按重量计筛下物分数除以没有添加剂下结晶的碳酸氢钠的125μm的按重量计平均筛下物分数(即26wt％)的比率：

[0248]

试验	添加剂	[添加剂]	F < 125 μm	F add/F ref
		mg/kg	wt%	-
30-5	Lubrophos LB/400-E	20	65	2.5
41-6	Rhodacal 330	50	62	2.4
28-6	Rhodafac RM 510	20	53	2.1
35-3	Lubrophos LB/400-E	50	53	2.0
14-6	十二烷基硫酸钠	20	53	2.0
27-6	Repel-O-TEX SF2	20	53	2.0
18-3	十二烷基硫酸钠	10	50	1.9
14-4	十二烷基硫酸钠	20	48	1.9

[0249]

21-5	镁	20	47	1.8
41-4	Rhodacal 330	50	46	1.8
18-4	十二烷基硫酸钠	50	45	1.7
28-3	Rhodasurf ON/870-E	20	44	1.7
32-3	Igepal CA 630	20	43	1.7
18-6	十二烷基硫酸钠	50	43	1.7
34-3	Antarox L-62	20	42	1.6
27-3	Jaguar HP 105	20	42	1.6
37-6	Rhodacal 330	20	42	1.6

[0250] 表6-有添加剂的试验的结果-颗粒粉末的在振动筛网上的筛下物。

[0251] 下表(表7)仅给出了以下添加剂,对于这些添加剂250μm的筛上物是大于没有添加剂的参考试验的碳酸氢钠的250μm的平均筛上物+3标准偏差(30wt%)。此外,比率F add/F ref是在添加剂存在下结晶的碳酸氢钠的250μm的按重量计筛上物分数除以没有添加剂下结晶的碳酸氢钠的250μm的按重量计平均筛上物分数(即15wt%)的比率:

[0252]

试验	添加剂	[添加剂]	F>250 μm	F add/F ref
		mg/kg	wt%	-
19-4	HMP	20	68	4.5
42-4	HMP	20	63	4.2
40-1	HMP	20	62	4.1
42-1	HMP	20	58	3.9
19-2	聚丙烯酸钠	20	58	3.8
19-5	聚丙烯酸钠	20	56	3.7
42-6	HMP	20	54	3.6
42-5	HMP	20	53	3.6
15-5	己二胺	20	53	3.5
40-2	HMP	20	53	3.5
42-3	HMP	20	52	3.5
19-6	HMP	20	51	3.4
15-avr	聚乙烯基磺酸	20	51	3.4
40-3	HMP	20	47	3.2

[0253] 表7.a-有添加剂的试验的结果-颗粒粉末的在振动筛网上的筛上物。

[0254] 下表(表7.b)给出了使用在1800g/mol与1 250 000g/mol之间的不同的平均分子量并且以不同的量:10ppm、20ppm、30ppm、50ppm加入的聚丙烯酸钠得到的特定的结果。

[0255]

F> 250 μm (wt%) - 聚丙烯酸钠的分子量以及所加入的添加剂的量的作用				
聚丙烯酸钠的平均分子量 (g/mol)	10 ppm	20 ppm	30 ppm	50 ppm
1800	7	3	7	9
2100	4	2		3
8000	9	43	60	75
14 800	27	52	64	71
1 250 000	33	33	58	72

[0256] 表7.b-使用具有不同平均分子量的聚丙烯酸钠类型的添加剂的试验的结果-颗粒粉末的在振动筛网上的筛上物(按wt%计的F>250μm)。

[0257] 下表(表8)只给出了以下添加剂,对于这些添加剂在125μm与250μm之间的颗粒的分数大于没有添加剂的参考试验的125μm-250μm的平均分数+3标准偏差(即68wt%)。此外,比率F add/F ref是在添加剂存在下结晶的碳酸氢钠的125μm-250μm的按重量计分数除以没有添加剂下结晶的碳酸氢钠的125μm-250μm的按重量计平均分数(即59wt%)的比率:

[0258]

试验	添加剂	[添加剂]	125 μm < F < 250 μm	F add/F ref
		mg/kg	wt%	-
18-5	聚乙烯基磺酸	50	76	1.3
21-4	聚乙烯基磺酸	50	72	1.2
18-2	聚乙烯基磺酸	50	70	1.2

[0259] 表8-有添加剂的试验的结果-颗粒粉末的在振动筛网上的筛上物。

[0260] 备注:

[0261] -对于10ppm的添加剂(ppm=mg活性物质/kg初始液体):

[0262] ○使用以下添加剂生产细粉:

[0263] ■十二烷基硫酸钠

[0264] -对于20ppm的添加剂(ppm=mg活性物质/kg初始液体):

[0265] ○使用以下添加剂生产细粉(F<125μm):

[0266] ■Lubrophos LB/400-E

[0267] ■Rhodacal 330

[0268] ■Rhodafac RM 510

[0269] ■十二烷基硫酸钠

[0270] ■Repel-O-TEX SF2

[0271] ■镁

[0272] ■Rhodasurf ON/870-E

[0273] ■Igepal CA 630

[0274] ■Antarox L-62

[0275] ■Jaguar HP105

[0276] ○使用以下添加剂生产粗颗粒(F>250μm)：

[0277] ■六偏磷酸钠

[0278] ■聚丙烯酸钠

[0279] ■己二胺

[0280] ■聚乙烯基磺酸

[0281] 对于聚丙烯酸钠，从表7.b可以看出，对于生产粗颗粒，存在对于聚丙烯酸均聚物的限制平均分子量。事实上，发现从8000g/mol开始，大于250μm的粒度分数(F>250μm)在所试验的添加剂浓度下是几乎恒定的。

[0282] -对于50ppm的添加剂(ppm＝mg活性物质/kg初始液体)：

[0283] ○使用以下添加剂生产细粉(F<125μm)：

[0284] ■Rhodacal 330

[0285] ■Lubrophos LB/400-E

[0286] ■十二烷基硫酸钠

[0287] ○以降低的粒度展开来生产Bicar：

[0288] ■聚乙烯基磺酸

[0289] -对于20ppm的添加剂(ppm＝mg活性物质/kg初始液体)：可以看出有机磷酸盐如：

[0290] ■Lubrophos LB/400-E

[0291] ■Rhodafac RM 510

[0292] 显著地增加了通过125μm筛网的细粉的数量。

[0293] 实例3-通过碳酸化来结晶碳酸氢钠颗粒。

[0294] 本实例说明了使用和不使用添加剂下用于制造碳酸氢钠的连续碳酸化。

[0295] 操作条件：

[0296] 在具有5升的有效容量、以800(参考‘a’)或1070转/分钟(参考‘b’)搅拌的封闭的沉淀反应器内进行通过经由碳酸化结晶的碳酸氢钠颗粒的制备。将含有100克的碳酸氢钠每千克的水溶液以及130克的碳酸钠每千克的水溶液的进料溶液以3.3升/小时的流量连续注射在该搅拌式反应器的中心。经由置于该反应器底部搅拌器下方的穿孔的管以750标准升/小时的流量将二氧化碳注射到该反应器内。在该反应器底部以3.3升/小时的流量连续提取由碳酸氢钠颗粒形成的悬浮液以便维持该反应器内的恒定的水平。将用于通过碳酸化结晶的反应器置于200至600毫巴的气体覆盖的相对压力下。

[0297] 将该添加剂作为1wt％的活性物质在水中的溶液以这样一种方式制备使得添加剂的量在此以活性物质的重量/待结晶的溶液的重量表示。将添加剂的溶液注射到该搅拌的悬浮液的中心内。

[0298] 对于聚丙烯酸钠，所使用的添加剂的平均分子量是5100g/mol(低于8000g/mol)。

[0299] 在建立连续的条件后，回收一部分晶体的悬浮液并且将其在布氏过滤器和滤纸上过滤。经过滤的溶液包含约125克的碳酸氢钠每千克的水溶液以及65克的碳酸钠每千克的水溶液。用250ml的乙醇洗涤在该布氏上得到的碳酸氢钠颗粒，并且然后将其以与实例1中相同的方式干燥。表征如此获得的颗粒的粉末。进行以下测量：

[0300] -在125μm的筛网上的筛下物：(wt％)

[0301] -在250μm的筛网上的筛上物:(wt%)

[0302] -激光粒度(D10、D50、D90和跨度)(μm)

[0303] -堆积密度(BD)(kg/m^{3}或g/L)

[0304] -溶解时间(s)

[0305] -倾角(°)

[0306] -流动试验(在'Degussa'试验中的管号)

[0307] -磨损指数(AI,以%表示)。

[0308] 测量溶解时间的程序:

[0309] 使用电导池测量溶解时间(在不同样品之间比较),将该电导池浸入具有1升的维持在25℃(±1℃)的软化水的搅拌的烧杯中。使用船用螺旋桨以350转/分钟进行搅拌。将10克的碳酸氢钠颗粒引入到该溶液中,在该溶液中它们溶解并且引起该溶液的电导率的增加。溶解时间对应于达到95%的溶液中的电导率的最终值所花费的时间。

[0310] 测量倾角的程序:

[0311] 在形成倾倒的圆锥体后测量所获得的粉末的倾角,在从710μm尺寸的筛网降落到具有50mm直径和80mm高度的圆筒上时该粉末形成该圆锥体。该筛网相对于该圆锥体顶部的高度必须维持在2cm与3cm之间。从该圆锥体上留下的粉末堆的高度H(mm)的测量值来计算倾角SA(°):

[0312] $[SA]=\tan^{-1}(H/28)*(180/\pi)$

[0313] 通过流动试验来测量可流动性的程序:

[0314] 可流动性的测量由确定包含在圆锥形容器中的粉末样品通过具有校准直径的孔的流动组成。具有125mm的高度和顶部43.5mm的直径的七个圆锥体具有以下具有增加的流道直径的孔:2.4mm(管1)、4.9mm(管2)、8.0(管3)、9.8mm(管4)、12.3(管5)、15.2(管6)以及18.1mm(管7)。该试验可以确定最小开口(管1至7),由该最小开口起产物可以流动。

[0315] 测量磨损指数的持续时间的程序:

[0316] 在63μm的磨损指数由磨损前后低于63μm的粉末的重量的相对测量值的差异组成。磨损试验由将100克的粉末通过由不锈钢制成的转筒组成,该转筒具有150mm的内径、22cm的内部长度并且配备有具有35mm宽度的3个叶片。该滚筒以40转/分钟旋转20分钟。

[0317] 备注:

[0318] 下表(表9.a和9.b)呈现了得到的结果:必须将有添加剂参考(a)(以800rev/min的搅拌速度进行的)或参考(b)(以1070rev/min进行的)的试验与以下的对应的没有添加剂的参考试验进行比较:

[0319] -在800rev/min下的试验1(a)

[0320] -在1070rev/min下的试验2(b)。

[0321] 此外,在没有添加剂下的试验:1(a)和1(b)以及试验6(a)(500ppm的聚丙烯酸钠)中获得的碳酸氢钠颗粒上比表面积(BET表面积)的测量给出了以下值:

[0322] -试验1(a)和试验2(b)(没有添加剂):在0.05m^2/g与0.15m^2/g之间的BET,

[0323] -试验6(a)(500ppm的聚丙烯酸钠):1.4m^2/g。

[0324] 尤其应该指出在碳酸化中:

[0325] -以5ppm、10ppm、50ppm和500ppm加入的聚丙烯酸盐(平均分子量:5100g/mol)、以

及以50ppm加入的六偏磷酸钠降低了这些碳酸氢盐颗粒的粒度和BD。增加了倾角。缩短了溶解时间，除非存在500ppm的聚丙烯酸盐的大量加入-试验6(a)其中增加了溶解时间。

[0326] -磷酸盐：50ppm的六偏磷酸钠降低了这些碳酸氢盐颗粒的粒度和BD。

[0327] - 500ppm的硫酸钠增加了这些颗粒的粒度并且增加了BD。

[0328] -多糖，如10ppm、20ppm和50ppm的海藻酸以及20ppm的羧甲基纤维素(试验9至12)增加了这些颗粒的粒度，降低了跨度，总体上增加了BD，并且增加了溶解时间。改进了磨损指数，其中在磨损试验期间产生的<63μm的细粉减少。使用光学显微镜拍摄的这些碳酸氢钠颗粒的照片表明，在多糖存在下的更致密的平行六面体形状(图2：使用50ppm的海藻酸的试验-试验11(b))，而没有添加剂的碳酸氢盐颗粒具有更细长的、针状的形状(图1)。

[0329] -10ppm、20ppm和50ppm的甜菜碱(季胺)增加了这些碳酸氢钠颗粒的粒度，降低了跨度，增加了溶解时间，并且增加了磨损指数。

[0330] 在引用结合此专利、专利申请和公开物的披露内容可能导致理解术语上产生冲突，使其不清楚的情况下，本描述性说明书优先。

[0331]

试验	添加剂	添加剂 (mg/kg)	搅拌速度 (rev/min)	< 125 μm 的分数 (% w/w)	> 250 μm 的分数 (% w/w)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	跨度
1(a)	没有添加剂（参考a）	-	800	7	63	138	290	504	1.26
2(b)	没有添加剂（参考b）	-	1070	24	33	75	197	329	1.29
3(a)	聚丙烯酸钠	5	800	12	62	114	301	357	1.30
4(a)	聚丙烯酸钠	10	800	23	47	70	237	433	1.53
5(a)	聚丙烯酸钠	50	800	18	54	5	35	129	3.52
6(a)	聚丙烯酸钠	500	800	18	64	3	43	563	12.93
7(a)	六偏磷酸钠	50	800	17	63	9	53	133	2.36
8(b)	硫酸钠	500	1070	13	33	113	207	320	1.00
9(b)	海藻酸	10	1070	13	41	111	224	339	1.02
10(a)	海藻酸	20	800	8	62	131	283	464	1.18
11(b)	海藻酸	50	1070	10	33	126	215	328	0.94
12(a)	羧甲基纤维素	20	800	5	76	159	330	564	1.16
13(b)	大豆卵磷脂	20	1070	22	7	90	180	246	0.86
14(b)	甜菜碱	10	1070	8	67	137	300	477	1.13
15(b)	甜菜碱	20	1070	10	39	124	227	369	0.82
16(b)	甜菜碱	50	1070	7	60	137	274	416	1.02

表9.a - 实例3 - 喷雾化试验的结果

（所获得的喷雾真的颗粒的F < 125 μm、F > 250 μm、D10、D50、D90、和跨度）

[0332]

试验	添加剂	添加剂 (mg/kg)	搅拌速度 (rev/min)	BD (kg/m^3)	溶解时间（s）	倾角 (°)	可流动性流动（等号）	在63 μm的磨损指数（%）
1(a)	没有添加剂（参考a）	-	800	908	33	34	2	0.13
2(b)	没有添加剂（参考b）	-	1070	732	22	41	2	0.95
3(a)	聚丙烯酸钠	5	800	796	35	40	2	1.45
4(a)	聚丙烯酸钠	10	800	911	19	41	5	1.68
5(a)	聚丙烯酸钠	50	800	324	17	63	8	0.97
6(a)	聚丙烯酸钠	500	800	415	43	57	-	-
7(a)	六偏磷酸钠	50	800	337	14	65	-	2.05
8(b)	硫酸钠	500	1070	851	36	37	1	0.76
9(b)	海藻酸	10	1070	961	31	37	1	0.91
10(a)	海藻酸	20	800	724	34	39	2	-
11(b)	海藻酸	80	1070	990	30	36	1	0.51
12(a)	羧甲基纤维素	20	800	585	36	41	3	-
13(b)	大豆卵磷脂	20	1070	871	26	39	1	0.75
14(b)	甜菜碱	10	1070	717	28	39	2	1.47
15(b)	甜菜碱	20	1070	773	25	39	1	0.96
16(b)	甜菜碱	50	1070	736	26	39	2	1.03

表9.b - 实例3 - 碳酸化试验的结果（续）

（BD、溶解时间、倾角、流动的可流动性、磨损指数）