

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2014 (31.12.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/207124 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C01D 7/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/063559

(22) Date de dépôt international :
26 juin 2014 (26.06.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1356160 26 juin 2013 (26.06.2013) FR

(71) Déposant : SOLVAY SA [BE/BE]; Rue de Ransbeek,
310, B-1120 Bruxelles (BE).

(72) Inventeur : SAVARY, David Jean Lucien; 15 rue Jean
Lamour, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR).

(74) Mandataires : TEIPEL, Stephan et al.; Lederer & Keller
Patentanwälte Partnerschaft mbB, Unsöldstrasse 2, 80538
München (DE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : 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, LT, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING PARTICLES OF ALKALI METAL BICARBONATE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE PARTICULES DE BICARBONATE DE MÉTAL ALCALIN

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing particles of alkali metal bicarbonate by crystallization from a solution of alkali metal carbonate and/or bicarbonate in the presence of an additive in the solution, selected from the sulfates, sulfonates, the polysulfonates, the amines, the hydroxysulfonates, the polycarboxylates, the polysaccharides, the polyethers and the ether-phenols, alkali metal hexametaphosphate, the phosphates, the sulfosuccinates, the amidosulfonates, the aminosulfonates, preferably selected from the polycarboxylates having a mean molecular weight lower than 8000 g/mol, and such that the additive is present in the solution at a concentration of at least 1 ppm and preferably of at most 200 ppm.

(57) Abrégé : Procédé de préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin à partir d'une solution de carbonate et/ou de bicarbonate de métal alcalin en présence d'un additif dans la solution, choisi parmi les sulfates, sulfonates, les polysulfonates, les amines, les hydroxysulfonates, les polycarboxylates, les polysaccharides, les polyethers et les éther-phénols, l'hexamétaphosphate de métal alcalin, les phosphates, les sulfosuccinates, les amidosulfonates, les sulfonates-amine, de préférence choisi parmi les polycarboxylates de poids moléculaire moyen inférieur à 8000 g/mol, et tel que l'additif est présent dans la solution à une concentration d'au moins 1 ppm et préférentiellement d'au plus 200 ppm.



WO 2014/207124 A2

Procédé de préparation de particules de bicarbonate de métal alcalin

La présente demande revendique la priorité de la demande de brevet français n° 1356160, déposée le 26 juin 2013, et dont l'ensemble du contenu est incorporé ici par référence à toutes fins.

Domaine technique

5 L'invention porte sur un procédé de préparation de particules de bicarbonate alcalin et sur les particules de bicarbonate alcalin pouvant être obtenues par le dit procédé. L'invention concerne aussi un procédé réalisé en vue de contrôler le poids spécifique par écoulement des poudres constituées des dites particules, et/ou réalisé en vue de contrôler la taille des dites particules.

10 Art antérieur

Les bicarbonates de métal alcalin, tel les bicarbonates de sodium (NaHCO_3) et de potassium (KHCO_3), sont des produits ayant de nombreuses propriétés, et intéressant de vastes domaines d'utilisation, s'étendant de l'industrie pharmaceutique, à l'alimentation humaine et animale, en passant par la détergence, le traitement des fumées acides, et le traitement des métaux non ferreux.

La façon la plus courante pour fabriquer de tels bicarbonates sous forme de particules solides consiste en une cristallisation des bicarbonates par carbonatation avec du dioxyde de carbone, d'une solution de carbonate du métal alcalin correspondant (carbonate de sodium ou de potassium par exemple) ou d'une solution d'hydroxyde du métal alcalin correspondant (hydroxyde de sodium ou de potassium par exemple). En général ces solutions sont aqueuses. Toutefois des mélanges de solvant eau/ alcools tels des mélanges eau/ éthanol sont aussi fréquents. Il est aussi fréquent de cristalliser les bicarbonates par refroidissement contrôlé de solutions de bicarbonates, ou par évaporation de telles solutions.

La plupart des utilisations de bicarbonates alcalins sous forme de poudres de particules, nécessitent un contrôle de leur poids spécifique par écoulement (noté 'PSE' dans le texte ci-après), encore appelé 'bulk density' en anglais. Ce contrôle est important pour pouvoir maîtriser le poids que l'on peut introduire dans un emballage donné (sacs, big-bags, par exemple) ou maîtriser le poids

- 2 -

chargé dans des camions de transport de vrac dont les volumes standards sont fixés. D'autre part les utilisateurs industriels de telles poudres disposent souvent de doseurs volumétriques qui doivent être réajustés en cas de variation du poids spécifique des poudres livrées, ce qui engendre des pertes de temps

5 dans le cas d'utilisation de différents lots ou de lots de provenance de divers sites de production. Il est donc souhaitable de pouvoir disposer d'un moyen simple en production de tels bicarbonates pour ajuster leur PSE.

D'autre part les utilisateurs finaux, sont intéressés par des coupes granulométriques définies et optimisées pour leurs applications en fonction des propriétés recherchées : par exemple vitesses de dissolution, capacité à être

10 mélangées à d'autres poudres de façon homogène sans ségrégation, fluidité des poudres pour une manipulation aisée (mesurée par exemple par l'angle de talus, ou par la vitesse d'écoulement à travers un orifice calibré), etc...

Il est donc important de pouvoir disposer d'un moyen simple et efficace

15 pour pouvoir ajuster aussi la coupe granulométrique des particules de bicarbonate fabriquées.

Dans les procédés existants plusieurs paramètres peuvent être ajustés afin de contrôler le poids spécifique des poudres obtenues ainsi que leurs granulométries. Toutefois ces deux caractéristiques ne sont pas univoquement

20 liées. En effet le poids spécifique par écoulement dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer : la taille des particules, les répartitions granulométriques (répartitions massiques des particules dans différentes fractions granulométriques, distributions unimodales ou pluri-modales, distributions granulométriques étalées ou étroites), les facteurs de forme des

25 particules (circularité, robustesse, taille de plus grande concavité, indice de concavité en surface), etc...

Là aussi il est utile de pouvoir disposer d'un moyen simple en production de tels bicarbonates, pour ajuster la taille des particules et notamment leurs refus ou passés sur tamis à divers diamètres de coupure.

30 **Résumé de l'invention**

La présente invention porte sur un procédé de préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin à partir d'une solution de carbonate et/ ou de bicarbonate de métal alcalin (solution dénommée ci-après: 'la solution') en présence d'un additif dans la solution,

35 caractérisé en ce que:

- l'additif est choisi parmi les composés suivants:

- 3 -

- les sulfates, en particulier le sulfate de sodium et les organo-sulfates
 - les sulfonates;
 - les polysulfonates;
 - les amines, en particulier les amines primaires, les amines cycliques, les amines quaternaires comprenant au moins un groupement d'acide carboxylique;
 - les hydroxysultaines;
 - les polycarboxylates;
 - les polysaccharides;
 - les polyéthers et les éther-phénol;
 - les sulfosuccinates;
 - les amidosulfonates;
 - les aminosulfonates ;
 - l'hexamétaphosphate de métal alcalin en particulier de sodium ou potassium ;
 - les phosphates, en particulier les organo-phosphates, et les phosphonates;
- et l'additif est présent dans la solution à une concentration d'au moins 1 ppm, avantageusement d'au moins 5 ppm, plus avantageusement d'au moins 10 ppm.

Les inventeurs ont en effet constaté de façon surprenante que les additifs listés ci-dessus, utilisés lors de la cristallisation des particules de bicarbonate de métal alcalin permettaient d'obtenir des particules présentant une synergie entre leur granulométrie, leur facteur de forme, voire leurs potentiels de charges électriques en surface, permettant soit une augmentation ajustable et importante du poids spécifique par écoulement des particules obtenues, soit une diminution du poids spécifique. Ils permettent aussi de moduler leurs granulométriques, et leurs étalement ou resserrement des distributions granulométriques.

L'invention porte aussi sur les particules de bicarbonate de métal alcalin ainsi obtenues, et/ou obtenables selon le présent procédé.

Description des figures

La Fig. 1 est une photographie au microscope optique de particules de bicarbonate de sodium obtenues par carbonatation sans ajout d'additif.

La Fig. 2 est une photographie au microscope optique de particules de bicarbonate de sodium obtenues par carbonatation avec ajout d'additif (acide algénique 50 ppm. Exemple 3, Essai 11(b)).

Définitions

Dans le présent mémoire, le choix d'un élément parmi un groupe

- 4 -

d'éléments décrit également explicitement:

- le choix de deux ou le choix de plusieurs éléments du groupe,
- le choix d'un élément parmi un sous-groupe d'éléments qui est constitué par le groupe d'éléments auquel un ou plusieurs éléments ont été retirés.

5 En outre, il faut comprendre que les éléments et / ou les caractéristiques d'un appareil, un procédé ou une utilisation, décrits dans le présent mémoire peuvent être combinés de toutes les manières possibles avec les autres éléments et/ou caractéristiques de l'appareil, du procédé, ou d'utilisation, explicitement ou implicitement, et cela sans sortir du cadre du présent mémoire, et doivent
10 être considérés comme faisant partie intégrante du présent mémoire.

 Dans les passages du présent mémoire qui vont suivre, différents modes de réalisation, ou variantes de l'invention sont définis plus en détail. Chaque mode, ou variante de réalisation ainsi définie, peut être combiné(e) à un autre mode, ou à une autre variante de réalisation, et ce pour chaque mode ou
15 variante à moins d'indication contraire ou manifestement incompatible lorsque la gamme d'un même paramètre de valeur est disjoint. En particulier, toute variante indiquée comme étant préférée ou avantageuse peut être combinée avec une autre variante ou avec les autres variantes indiquées comme étant préférée(s) ou avantageuse(s).

20 Dans le présent mémoire, la description d'une plage de valeurs pour une variable, définie par une limite basse, ou une limite haute, ou par une limite basse et une limite haute, comprend aussi les modes de réalisation où la variable est choisie respectivement dans la plage de valeur : excluant la limite basse, ou excluant la limite haute, ou excluant la limite basse et la limite haute.

25 Dans le présent mémoire, la description de plusieurs plages successives de valeurs pour une même variable, comprend également la description de modes de réalisation où la variable est choisie dans toute autre plage intermédiaire incluse dans les plages successives. Ainsi par exemple lorsqu'il est décrit que « la grandeur X est généralement supérieure à 10, avant
30 avantageusement supérieure à 15 », la présente description décrit aussi le mode de réalisation où : « la grandeur X est supérieure à 11 », ou aussi le mode de réalisation où : « la grandeur X est supérieure à 13,74 », etc... ; 11 ou 13,74 étant des valeurs comprises entre 10 et 15.

 Le terme «comprenant» inclut «constitué essentiellement de » et aussi «
35 constitué de ».

 Dans le présent mémoire, l'utilisation de « un » ou « une » au singulier,

- 5 -

comprend aussi le pluriel (« des »), et vice-versa, sauf si le contexte indique clairement le contraire. A titre d'exemple, "un additif" désigne un additif ou plus d'un additif.

Si le terme «environ» est utilisé avant une valeur quantitative, celui-ci
5 correspond à une variation de $\pm 10\%$ de la valeur quantitative nominale, sauf indication contraire.

Le terme «moyenne» désigne une moyenne en nombre, sauf indication contraire.

Le terme « ppm » désigne la partie par million exprimée en poids (par
10 exemple 1 ppm = 1 mg par kilogramme).

Le terme 'étalement granulométrique', ou en anglais 'span', d'une distribution granulométrique de particules correspond dans le présent mémoire au ratio suivant : $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, le terme D_{90} désignant le diamètre pour lequel 90% en poids des particules ont une taille inférieure ou égale au D_{90} , le
15 terme D_{50} désignant le diamètre pour lequel 50% en poids des particules ont une taille inférieure ou égale au D_{50} (taille moyenne en poids), le terme D_{10} désignant le diamètre pour lequel 10% en poids des particules ont une taille inférieure ou égale à D_{10} .

Description détaillée de l'invention

20 La présente invention porte sur un procédé de préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin à partir d'une solution de carbonate et/ ou de bicarbonate de métal alcalin (solution dénommée ci-après : 'la solution') en présence d'un additif dans la solution, permettant de modifier :

- 25 - la distribution granulométrique des particules, en particulier la fraction de 'fines' particules inférieures à 125 μm , ou la fraction de 'grosses' particules supérieures à 250 μm , ou l'étalement granulométrique' (ou 'span')
- ou leur PSE,
- ou leurs durées de dissolution
- 30 - ou leurs angles de talus,
- ou leur vitesse d'écoulement,
- ou leur indice d'usure.

En effet les inventeurs ont découvert que les divers additifs cités ci-après sont des modificateurs de cristallisation des cristaux de bicarbonates de métal
35 alcalins pouvant être utilisés en faible quantité dans une solution de carbonate et/ou de bicarbonate de métal alcalin dans laquelle les cristaux de bicarbonate

- 6 -

alcalin sont cristallisés.

On entend dans le présent mémoire par 'particules de bicarbonate de métal alcalin' des particules comprenant au moins 60%, avantageusement au moins 75%, plus avantageusement au moins 85%, encore plus
5 avantageusement au moins 90% ou au moins 95% ou au moins 99% de bicarbonate de métal alcalin. En général dans la présente invention, les particules de bicarbonate de métal alcalin comprennent au plus 40%,
10 avantageusement au plus 25%, plus avantageusement au plus 15%, encore plus avantageusement au plus 10% ou au plus 5% ou au plus 1% de carbonate de
15 métal alcalin. Dans la présente invention, les particules de métal alcalin peuvent contenir aussi de faibles teneurs de bicarbonate d'ammonium, en général au plus 2%, ou au plus 1% ou au plus 0.7% de bicarbonate d'ammonium. Ceci est le cas notamment quand les particules sont cristallisées dans des solutions contenant de l'ammoniaque, comme lors de la cristallisation de bicarbonate de
20 sodium dans le procédé Solvay à l'ammoniac, de fabrication de carbonate de sodium. Les particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues dans ce procédé sont désignées en général par l'expression 'bicarbonate brut' (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, « Sodium carbonate », Vol. 33 page 307).
25 Dans la présente invention, le bicarbonate de métal alcalin peut être du bicarbonate de : lithium, de sodium, de potassium, de rubidium ou de césium. Avantageusement le bicarbonate de métal alcalin est du bicarbonate de sodium ou du bicarbonate de sodium. Plus avantageusement le bicarbonate de métal alcalin est du bicarbonate de sodium. En particulier, dans la présente invention,
30 les particules de bicarbonate de métal alcalin sont avantageusement des particules comprenant au moins 99% de bicarbonate de sodium et moins de 1% de carbonate de sodium ou d'eau.

La présente invention a été réalisée sur la découverte des effets des additifs mentionnés dans le présent mémoire et dont les différentes variantes de
35 procédé et/ou de produit obtenu par les dites variantes de procédé sont décrits plus en détail ci-après.

Item 1: Procédé de préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin à partir d'une solution de carbonate et/ ou de bicarbonate de métal alcalin (solution dénommée ci-après : 'la solution') en
40 présence d'un additif dans la solution, caractérisé en ce que:
- l'additif est choisi parmi les composés suivants:

- 7 -

- les sulfates, en particulier le sulfate de sodium et les organo-sulfates
 - les sulfonates;
 - les polysulfonates;
 - les amines, en particulier les amines primaires, les amines cycliques, les amines quaternaires comprenant au moins un groupement d'acide carboxylique;
 - les hydroxysulfates;
 - les polycarboxylates;
 - les polysaccharides;
 - les polyéthers et les éther-phénol;
 - les sulfosuccinates;
 - les amidosulfonates;
 - les aminosulfonates ;
 - l'hexamétaphosphate de métal alcalin en particulier de sodium ou potassium ;
 - les phosphates, en particulier les organo-phosphates, et les phosphonates;
- et l'additif est présent dans la solution à une concentration d'au moins 1 ppm, avantageusement d'au moins 5 ppm, plus avantageusement d'au moins 10 ppm.
- Item 2. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un organo-sulfate et est choisi parmi les composés suivants :
- les alkyl-sulfates comprenant de 4 à 20 carbones, de préférence de 8 à 16 carbones, ou de 8 à 14 carbones tels le laurylsulfate (dodécylsulfate),
 - les alkyl ether sulfate (tel le Rhodapex ESB-70/A2);
- Item 3. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un sulfonate et est choisi parmi les composés suivants :
- les alkyl sulfonates;
 - les alkylbenzene sulfonates ou les alkylnaphtalene sulfonates; en particulier le disodium dodecyl (sulfonatophenoxy) benzene-sulfonate (CAS 28519-02-0, tel le Rhodacal DSB), le disodium 2,2'(or 3,3')-oxybis[5(or 2)-dodecylbenzenesulfonate (CAS 25167-32-2), le sodium alkyl naphtalene sulfonate (tel Rhodacal BX-78), l' isopropylamine dodecylbenzene sulfonate (tel Rhodacal 330) ;
 - les polysulfonates, en particulier l'acide polyvinylsulfonique et leurs sels de métal alcalin;
 - les aminosulfonates en particulier : N-méthyltaurine, le sodium N-méthyltaurinate, l' isopropylamine dodecylbenzene sulfonate;

- 8 -

- les amidosulfonates en particulier ceux à plus de 6 carbones, en particulier: le sodium 2-[methyloleoylamino]ethane-1-sulphonate (tel le Geropon T/77) ;
 - les sulfosuccinates en particulier le docusate de sodium
- 5 (tel Geropon SDS, Aerosol OT, Constonate, Diomedicone, Clestol, Complemix, Defilin, Dioctlyn, Dioctylal, Diosuccin);

Item 4. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est une amine, et est choisi parmi les composés suivants :

- les amines primaires, en particulier l'hexaméthylènediamine;
- 10 ● les amines quaternaires comprenant au moins un groupement d'acide carboxylique, en particulier les amines quaternaires de formule : $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-N-R-COOH}$ avec $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$ et $n = 1$ à 4, en particulier la triméthylglycine (ou bétaine);
- les amines quaternaires comprenant au moins un groupement sulfonate, en
- 15 particulier les hydroxysultaines, telles le cocamidopropyl hydroxysultaine (tel Mirataine CBS);
- les amines cycliques (tel le Miranol DM);

Item 5. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un polycarboxylate, et est choisi de préférence parmi les composés suivants :

- 20 les polyacrylates, en particulier les polyacrylates réticulés, ou les copolymères acryliques et acide maléïque, ou le sodium prop-2-énoate (tel: Polyco, Rhotex GS, Acrysol Imw-45N, Hiviswako 105) ; en particulier les polyacrylates ou les copolymères acryliques, ou leurs sels de métal alcalin, de poids moléculaire moyen inférieur à 8000 g/mol, ou supérieur et égal à 8000
- 25 g/mol ;

Item 6. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un polysaccharide, et est choisi de préférence parmi les composés suivants :

- les gommes de guar et leurs dérivés, en particulier l'hydroxypropylguar (tel Jaguar HP-105) ;
- 30 ● l'acide alginique et ses sels tels de sodium ou de calcium ou de cuivre (tels : Kaltostat, Calginat, Landalgine, Kalrostat, Kelacid, Vocoloid, Xantalgin);
- la carboxyméthylcellulose (tel Aquaplast, Carmethose, Cellofas, Cellpro, Cellugel, Collowel, Ethoxose, Orabase, Lovosa);

- 35 Item 7. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un polyéther ou un éther-phénol ou un ester polyaromatique , et est choisi de préférence parmi les

- 9 -

composés suivants :

- les polyethylene glycol mono(tristyrylphenyl) ether;
- les oleylalcool éthoxylés (tel Rhodasurf ON/870-E) ;
- les octylphenoxy poly(ethyleneoxy)ethanol ramifiés (tel Igepal CA630);
- 5 • les polyarylphenol éthoxylés, en particulier le tristyrylphenol éthoxylé (tel le Soprophor CY/8) ;

Item 8. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un sulfosuccinate, et est choisi de préférence parmi les composés suivants :

- les sulfosuccinates en particulier : le docusate de sodium (tel Aerosol OT, Constonate, Diomedicone, Clestol, Complemix, Defilin, Dioctlyn, Dioctylal, Diosuccin);

Item 9. Procédé selon l'item 1 dans lequel l'additif est un organo-phosphate ou un phosphonate, et est choisi de préférence parmi les composés suivants :

- 15 • les polyoxyethylene alkylether phosphate, dont la chaîne alkyl comprend avantageusement de 6 à 20 carbones, en particulier le polyoxyethylene octadecenyl ether phosphate (tel Lubrophos LB/400-E) ;
- le poly(oxy-1,2-ethanediyl),.alpha.-(dinonylphenyl)-omega-hydroxy-phosphate, (tel RHODAFAC RM-510);
- 20 • les acides alkyl-phosphoniques ou hydroxyalkyl-phosphoniques de formule semi-développée ((HO)₂OP)-R avec R groupement alkyl, ou hydroxyalkyl, en particulier avec R groupement alkyl à 1 à 3 carbones, ou R groupement hydroxy-alkyl comprenant 1 à 3 carbones et 1 à 2 groupements hydroxy (-OH), ou leurs sels en particulier de métal alcalin tel le sodium ou
- 25 potassium;
- les acides alkyl-diphosphoniques, en particulier ceux de formule semi développée ((HO)₂OP)-R-(PO(OH)₂) et avec R groupement alkyl, ou hydroxyalkyl, en particulier avec R groupement alkyl à 1 à 3 carbones, ou R groupement hydroxy-alkyl comprenant 1 à 3 carbones et 1 à 2 groupements
- 30 hydroxy (-OH) (tels l'acide étidronique ((HO)₂OP)-C(CH₃)OH-(PO(OH)₂)), ou leurs sels en particulier de métal alcalin tel le sodium ou potassium ;
- les acides nitrilo-alkyl-phosphonique de formule semi développée ((HO)₂OP-R)₃-N avec R chaîne alkyl à 1 à 5 carbones, ou leurs sels en particulier de métal alcalin tel le sodium ou potassium, en particulier l'acide
- 35 nitrilo-tri-(méthanephosphonique) ou ses sels en particulier de métal alcalin tel le sodium ou potassium.

- 10 -

Item 10. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 9, dans lequel l'additif est présent à une concentration d'au plus 200 ppm, avantageusement d'au plus 100 ppm, plus avantageusement d'au plus 70 ppm.

5 Item 11. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 10 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par refroidissement de la solution.

Item 12. Procédé selon l'item 11 dans lequel le refroidissement de la solution est réalisé entre 70° et 30°C.

10 Item 13. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 12 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par carbonatation de la solution avec du dioxyde de carbone.

Item 14. Procédé selon l'item 13 dans lequel la carbonatation de la solution est réalisée à une température d'au moins 20°C, avantageusement au moins 30°C, et préférentiellement d'au plus 95°C, plus préférentiellement d'au plus 90°C.

15 Item 15. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 14 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par évaporation d'au moins une partie de la solution.

Item 16. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 15 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par refroidissement et par carbonatation concomitants de la solution; ou par refroidissement et par carbonatation et par évaporation concomitants de la solution.

Item 17. Procédé selon l'un quelconque des items 13, 14 ou 16 dans lequel la carbonatation de la solution avec du dioxyde de carbone est réalisée avec un gaz comprenant : 10 à 100% de CO₂ en volume sur gaz sec, avantageusement au moins 20% de CO₂ en volume sur gaz sec, plus avantageusement au moins 30% de CO₂ en volume sur gaz sec, encore plus avantageusement au moins 35% de CO₂ en volume sur gaz sec.

30 Item 18. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 17 réalisé à une température comprise entre 20°C et 95°C, de préférence entre 30 et 90°C.

Item 19. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 18 dont l'ajout de l'additif est réalisé pour contrôler ou modifier :

- la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90 ou le span), ou
- 35 ● le passant ou le refus sur tamis à 125 µm, ou
- le passant ou le refus sur tamis à 250 µm.

des particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues après séparation de la solution de cristallisation et des particules de bicarbonate alcalin.

Item 20. Procédé selon l'un quelconque des items 1 à 19 dont l'ajout de l'additif est réalisé pour contrôler ou modifier :

- 5 • la durée de dissolution, ou
- le poids spécifique par écoulement (PSE), ou
- la vitesse d'écoulement dans un orifice calibré,
- l'indice d'usure,

10 des particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues après séparation de la solution de cristallisation et des particules de bicarbonate alcalin, puis séchage des particules de bicarbonate de métal alcalin.

Item 21. Procédé selon l'item 20 selon lequel l'ajout de l'additif permet d'augmenter le PSE, et l'augmentation du PSE des particules de bicarbonate de métal alcalin est d'au moins 10%, ou d'au moins 20%, ou d'au moins 30%, ou
15 d'au moins 40%, ou d'au moins 50%, ou d'au moins 60%, ou d'au moins 70%, ou d'au moins 80%, ou d'au moins 90%, ou d'au moins 100% par rapport au PSE de particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues dans les mêmes conditions de cristallisation mais sans ajout d'additif.

Item 22. Procédé selon l'item 21 selon lequel l'ajout de l'additif permet
20 de diminuer le PSE, et la diminution du PSE des particules de bicarbonate de métal alcalin est d'au moins 10%, ou d'au moins 15% par rapport au PSE de particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues dans les mêmes conditions de cristallisation mais sans ajout d'additif.

Item 23. Procédé selon l'item 19 réalisé pour contrôler la taille des
25 particules de bicarbonate alcalin, en particulier pour contrôler le passé tamis à 125µm ou le refus tamis à 250 µm des particules de bicarbonate alcalin.

Item 24. Procédé selon l'un quelconque des items 19 à 21 dont l'ajout d'additif permet de:

- 30 • augmenter la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90) ou diminuer le span, ou
- diminuer le passant sur tamis à 125 µm, ou
- augmenter le refus sur tamis à 250 µm, ou
- diminuer la durée de dissolution, ou
- augmenter le poids spécifique par écoulement (PSE), ou
- 35 • diminuer l'indice d'usure,

des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même

préparation qui serait faite sans additif,
et dans lequel dudit procédé, l'additif est choisi parmi les additifs listés à l'item 6 (les polysaccharides), en particulier l'acide alginique ou le carboxyméthylcellulose.

5 Item 25. Procédé selon l'item 24 dont la cristallisation des particules de bicarbonate alcalin est réalisée par refroidissement et/ ou par carbonatation.

Item 26. Procédé selon l'un quelconque des items 19 à 21 dont l'ajout d'additif permet de:

- 10 • augmenter la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90) ou diminuer le span, ou
- diminuer le passant sur tamis à 125 μm , ou
- augmenter le refus sur tamis à 250 μm , ou
- diminuer la durée de dissolution, ou
- augmenter le poids spécifique par écoulement (PSE), ou

15 • diminuer l'indice d'usure,
des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même préparation qui serait faite sans additif,
et dans lequel dudit procédé, l'additif est choisi parmi les additifs listés à l'item 5 (polycarboxylates) et choisis parmi : les polyacrylates, en particulier réticulés,
20 ou les copolymères acryliques et acide maléïque ou leurs sels de métal alcalin, de poids moléculaire moyen supérieur et égal à 8000 g/mol.

Item 27. Procédé selon l'un quelconque des items 19, 20 ou 22 dont l'ajout d'additif permet de:

- 25 • diminuer la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90) ou augmenter le span, ou
- augmenter le passant sur tamis à 125 μm , ou
- diminuer le refus sur tamis à 250 μm , ou
- diminuer la durée de dissolution, ou
- diminuer le poids spécifique par écoulement (PSE), ou
- 30 • augmenter l'indice d'usure,

des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même préparation qui serait faite sans additif,
et dans lequel dudit procédé, l'additif est choisi parmi les additifs listés à l'item 5 (polycarboxylates) et choisis parmi : les polyacrylates, en particulier réticulés,
35 ou les copolymères acryliques et acide maléïque ou leurs sels de métal alcalin, de poids moléculaire moyen inférieur à 8000 g/mol.

Item 28. Procédé selon l'item 26 ou 27 dont la cristallisation des particules de bicarbonate alcalin est réalisée par refroidissement et/ ou par carbonatation.

- 5 Item 29. Procédé selon l'un quelconque des items 19, 20 ou 22 dont l'ajout d'additif permet de:
- diminuer la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90) ou augmenter le span, ou
 - augmenter le passant sur tamis à 125 μm , ou
 - diminuer le refus sur tamis à 250 μm , ou
 - 10 • diminuer la durée de dissolution, ou
 - diminuer le poids spécifique par écoulement (PSE), ou
 - augmenter l'indice d'usure,
- des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même préparation qui serait faite sans additif,
- 15 et dans lequel dudit procédé, l'additif est choisi parmi les additifs listés à l'item 9 (un organo-phosphate ou un phosphonate).

Item 30. Procédé selon l'item 29 dont la cristallisation des particules de bicarbonate alcalin est réalisée par refroidissement et/ ou par carbonatation.

- 20 Item 31. Particule de bicarbonate de métal alcalin susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'un quelconque des items 1 à 30 et comprenant au moins 10 ppm, avantageusement au moins 20 ppm de l'additif.

Les additifs sont utilisés dans la présente invention, en général, à une concentration dans la solution d'au moins 1 ppm, avantageusement d'au moins 5 ppm, plus avantageusement d'au moins 10 ppm.

- 25 Les quantités en ppm (parties par million) sont exprimées en poids et correspondent à la quantité d'additif introduite dans la solution si la cristallisation est faite par batch (en discontinu) ou correspond à la proportion d'additif introduits rapportée à la solution alimentée dans l'appareil de cristallisation si la cristallisation est réalisée en continu. Elles correspondent
- 30 aux mg de matière active d'additif par kg de solution.

- Une faible concentration de ces additifs est suffisante pour avoir un effet remarquable sur les particules de bicarbonate obtenues. D'autre part une trop grande concentration d'additifs nuit à la pureté des bicarbonates de métal alcalin. Dans la présente invention l'additif est présent à une concentration d'au
- 35 plus 200 ppm, avantageusement d'au plus 100 ppm, plus avantageusement d'au plus 70 ppm, encore plus avantageusement d'au plus 50 ppm.

Des quantités d'environ (c'est-à-dire à +/- 10%) de : 10 ppm, ou 20 ppm, ou 50 ppm d'additif dans la solution sont particulièrement avantageuses.

Toutefois les quantités d'additifs peuvent être ajustées afin d'ajuster la valeur désirée du paramètre, par exemple le PSE, ou le paramètre des refus
5 granulométriques sur tamis, en particulier à 125 µm ou à 250 µm.

La solution de carbonate et/ou de bicarbonate de métal alcalin est de façon préférée une solution aqueuse comprenant de 1 à 30% en poids de carbonate de métal alcalin et/ou comprenant 1 à 18% en poids de bicarbonate de métal alcalin.

10 La cristallisation des particules selon l'invention peut se faire avec ensemencement ou sans ensemencement de cristaux de bicarbonate de métal alcalin.

Dans un mode préféré selon l'invention, la solution estensemencée. Dans le cas d'une cristallisation batch avec ensemencement, une quantité
15 d'ensemencement de l'ordre de 0.1 à 10% de cristaux de bicarbonate est introduite avant le début de la cristallisation des particules de bicarbonate selon l'invention. Dans le cas d'une cristallisation opérée en continue, la densité de suspension des cristaux de bicarbonate réalisant la production dans l'appareil de cristallisation, constitue l'ensemencement lui-même. Dans ce cas, des
20 densités de suspension de particules de bicarbonate de métal alcalin rapporté au poids de la suspension de particules dans les eaux mères de cristallisation est en général de 0.1 à 25% en poids.

Dans un premier mode selon l'invention la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par refroidissement de la solution.

25 Dans un second mode selon l'invention la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par carbonatation de la solution avec du dioxyde de carbone.

Dans un troisième mode selon l'invention la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par évaporation d'au moins une
30 partie de la solution.

Chacun des trois modes cités ci-dessus peuvent être dans la présente invention combinés. En particulier dans un quatrième mode selon l'invention la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par refroidissement et par carbonatation concomitants de la solution; ou par
35 refroidissement et par carbonatation et par évaporation concomitants de la solution. Dans le cas où la cristallisation est opérée par carbonatation avec un

- 15 -

gaz comprenant du dioxyde de carbone, l'injection du gaz peut ne pas être saturée par le solvant de la solution à la température de la suspension des particules cristallisant. Dans ce cas, l'injection du gaz s'accompagne d'une évaporation partielle du solvant de la solution. Ceci provoque aussi un refroidissement de la solution.

Dans chacun des modes ci-dessus, il est préféré dans la présente invention lorsqu'au moins deux phases liquides et gazeuses sont présentes lors de la préparation par cristallisation de particules que la phase continue soit la phase liquide et que la phase gazeuse soit une phase dispersée dans la phase liquide.

Dans chacun des modes ci-dessus lorsqu'il y a carbonatation de la solution, la carbonatation de la solution avec du dioxyde de carbone est réalisée avec un gaz comprenant en général: 10 à 100% de CO₂ en volume sur gaz sec, avantageusement au moins 20% de CO₂ en volume sur gaz sec, plus avantageusement au moins 30% de CO₂ en volume sur gaz sec, encore plus avantageusement au moins 35% de CO₂ en volume sur gaz sec

Dans la présente invention la préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est en général réalisée à une température comprise entre 20°C et 95°C. Il est avantageux que la température soit d'au moins 30°C. Il est aussi avantageux que la température soit d'au plus 90°C.

Le poids spécifique par écoulement des particules de bicarbonate de métal alcalin est mesuré selon le mode opératoire suivant : les particules sont introduites dans une trémie en acier lisse de forme tronconique (diamètre supérieur 53 mm, diamètre inférieur 21 mm, hauteur 58 mm) fermée sur sa partie inférieure par un obturateur constitué par une lamelle d'acier lisse horizontal. On ouvre ensuite le bas de la trémie en ôtant l'obturateur, et l'on recueille les particules dans un cylindre de 50 cm³ (diamètre intérieur 37 mm, hauteur 46 mm) situé (sa partie supérieure) à moins de 5 cm sous l'obturateur. On arase ensuite l'excès de particules dépassant du cylindre, sans tasser la poudre, et en vérifiant que tout le cylindre est rempli de poudre à ras-bord, et l'on pèse le poids de la poudre contenue dans les 50 cm³ et l'on exprime le poids spécifique par écoulement (« libre ») de la poudre en rapportant le poids apparent de la poudre sur le volume de 50 cm³ que l'on exprime en kg/ litre ou kg/m³.

Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration de certains modes de réalisation de la présente invention. Ils ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemples

Exemple 1 - Cristallisation par refroidissement de particules de bicarbonate de sodium – Contrôle du poids spécifique par écoulement libre.

Matériel utilisé : béchers de 500 ml à double enveloppe, agités par barreau magnétique à 350 tr/ min. Filtre büchner et pompe à vide de laboratoire.

Conditions opératoires:

Solution initiale aqueuse concentrations		Ensemencement		Vitesse d'agitation
[NaHCO ₃] visé	[Na ₂ CO ₃] visé	Type	Quantité	
g/kg	g/kg	-	g	tr/min
117	70	BICAR 200-250 µm	1	350

Tab. 1 – Conditions opératoires des essais.

Le «BICAR» utilisé comme ensemencement est un bicarbonate de sodium de marque «BICAR® Codex» de qualité Pharmacopée, de la Sté SOLVAY tamisé entre 200 et 250 µm.

Température			Temps de maturation à 30°C
Initiale	Vitesse de descente	Finale	
°C	°C/h	°C	min
70	40	30	30

Tab. 2 – Conditions opératoires des essais (suite).

A l'issue de l'étape de cristallisation par refroidissement, la suspension de particules de bicarbonate est filtrée sur büchner et lavé avec 50 ml d'éthanol saturé en bicarbonate de sodium, pour enlever le gros des eaux mères de cristallisation. Les particules sont ensuite séchées à l'air libre pendant une nuit. Les agglomérats dus au séchage sont défaits sur un plateau inox avec un bouchon de caoutchouc avec une faible pression de la main, et la poudre obtenue est ensuite tamisée à 500 µm.

Résultats des Essais de référence sans additif:

Essai	Additif	PSE g/L
12-2	Pas d'additif	403
12-3	Pas d'additif	422
12-4	Pas d'additif	425
12-5	Pas d'additif	423
12-6	Pas d'additif	452
22-1	Pas d'additif	436
22-2	Pas d'additif	426
22-3	Pas d'additif	439
22-4	Pas d'additif	412
22-5	Pas d'additif	420
22-6	Pas d'additif	443
MOYENNE PSE		427
ECART-TYPE		14
CV		3%

Tab. 3 – PSE des poudres de particules sans additif.

Ne sont présentés dans le tableau suivant (Tab. 4.a) que les additifs pour lesquels le PSE est supérieur au PSE moyen des essais de référence + 3 écart-types (ie $> 470 \text{ kg/m}^3$). Par ailleurs, le ratio PSE add / PSE réf est le rapport du PSE du bicarbonate de sodium cristallisé en présence d'additif divisé par le PSE moyen du bicarbonate de sodium cristallisé sans additif (ie 427 kg/m^3):

Essai	Additif	[Additif]	PSE	PSE add / PSE réf
		mg/kg	g/L	-
13-3	Bétaïne	20	483	1,1
24-6	Mirataïne CBS	20	486	1,1
31-5	Rhodacal DSB	20	486	1,1
31-2	Rhodacal DSB	20	488	1,1
15-4	Acide polyvinysulfonique	20	489	1,1
19-5	Polyacrylate de sodium	20	492	1,2
16-1	Acide alginique	20	498	1,2
13-4	Carboxyméthylcellulose	20	501	1,2
15-6	Acide polyvinysulfonique	20	502	1,2
19-2	Polyacrylate de sodium	20	504	1,2
27-2	Soprophor CY/8	20	506	1,2
16-3	Acide alginique	20	513	1,2
19-1	Lécithine de soja	20	525	1,2

37-5	Rhodacal BX-78	20	529	1,2
37-2	Rhodacal BX-78	20	532	1,2
40-2	Hexamétaphosphate de sodium	20	539	1,3
26-5	Geropon SDS	20	542	1,3
37-4	Rhodacal 330	20	552	1,3
19-3	Lécithine de soja	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	Hexamétaphosphate de sodium	20	574	1,3
37-6	Rhodacal 330	20	575	1,3
40-6	Rhodacal BX-78	50	576	1,3
42-6	Hexamétaphosphate de sodium	20	577	1,4
42-5	Hexamétaphosphate de sodium	20	578	1,4
19-6	Hexamétaphosphate de sodium	20	587	1,4
40-1	Hexamétaphosphate de sodium	20	592	1,4
35-5	Rhodacal DSB	50	596	1,4
42-1	Hexamétaphosphate de sodium	20	598	1,4
19-4	Hexamétaphosphate de sodium	20	600	1,4
40-3	Hexamétaphosphate de sodium	20	603	1,4
26-4	Geropon T/77	20	609	1,4

Tab. 4.a – PSE des poudres de particules avec additif et comparatio avec et sans additif.

Essai	Additif	[Additif]	PSE	PSE add / PSE réf
		mg/kg	g/L	-
42-4	Hexamétaphosphate de sodium	20	624	1,5
18-2	Acide polyvinysulfonique	50	640	1,5
41-4	Rhodacal 330	50	640	1,5
26-6	Geropon T/77	20	644	1,5
18-5	Acide polyvinysulfonique	50	646	1,5
41-6	Rhodacal 330	50	664	1,6
21-4	Acide polyvinysulfonique	50	666	1,6
18-1	Dodécyl sulfate de sodium	10	686	1,6
21-6	Acide polyvinysulfonique	50	692	1,6
18-4	Dodécyl sulfate de sodium	50	722	1,7
14-4	Dodécyl sulfate de sodium	20	759	1,8
18-3	Dodécyl sulfate de sodium	10	765	1,8
18-6	Dodécyl sulfate de sodium	50	810	1,9
14-6	Dodécyl sulfate de sodium	20	839	2,0

Tab. 4.a (suite) – PSE des poudres de particules avec additif et comparatio avec

et sans additif .

PSE (kg/m ³) - Fonction du Poids molaire Polyacrylate de sodium et de la quantité ajoutée d'additif				
Poids molaire Polyacrylate de Na (g/mol)	10 ppm	20 ppm	30 ppm	50 ppm
1 800	322	296	300	273
2 100	367	345	-	268
8 000	464	504	560	630
14 800	458	582	644	898
1 250 000	442	477	553	697

Tab. 4.b – PSE (kg/ m³) des poudres de particules obtenues avec additifs de type polyacrylate de de différents poids moléculaires (poids moéculaires moyens).

5 Commentaires:

- Pour 10 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) :
600 < PSE < 700 kg/m³ (facteur 1.4 à 2.0) avec utilisation de dodécyl sulfate de sodium
- Pour 20 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) :

- 10 ○ 470 < PSE < 600 kg/m³ :

Bétaïne,
Mirataine CBS
Rhodacal DSB
Acide polyvinysulfonique

- 15 Polyacrylate de sodium de poids moléculaire moyen ≥ 8000 g/mol

Acide alginique
Carboxyméthylcellulose
Soprophor CY/8
Rhodacal BX-78

- 20 Hexamétaphosphate de sodium

Geropon SDS
Rhodacal 330
Lécithine de soja
Geropon T/77

- 25 ○ 600 < PSE < 700 kg/m³ :

Geropon T/77
Hexamétaphosphate de sodium.

- PSE > 700 kg/m³ :

- 20 -

Dodécyl sulfate de sodium.

- Pour 50 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) :
 - $470 < \text{PSE} < 600 \text{ kg/m}^3$ avec utilisation de Rhodacal DSB, Rhodacal BX-78
- 5 ○ $630 < \text{PSE} < 898 \text{ kg/m}^3$ avec utilisation de polyacrylate de sodium de poids moléculaire moyen d'au moins 8000 g/mol
- $600 < \text{PSE} < 700 \text{ kg/m}^3$ avec utilisation d'acide polyvinsulfonique, Rhodacal 330
- $\text{PSE} > 700 \text{ kg/m}^3$ avec utilisation de dodécyl sulfate de sodium.
- 10 Ne sont présentés dans le tableau suivant (Tab.4.c) que les additifs pour lesquels le PSE est inférieur au PSE moyen des essais de référence moins 1.4 écart-types (ie $\leq 407 \text{ g/L}$).

Essai	Additif	[Additif]	PSE	PSE add / PSE réf
		mg/kg	g/L	-
	Lubrophos LB/400-E	20	404	0,95
	Rhodafac RM510	20	407	0,95
	Acide nitrile-tri-(methane-phosphonique)	20	380	0,89
	Acide étidronique	20	369	0,86

Tab. 4.c – PSE des poudres de particules avec additif (organo-phosphates et phosphonates) et comparatio avec et sans additif .

- 15 Commentaires pour les organo-phosphates et phosphonates:
 - Pour 20 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) : $369 < \text{PSE} < 407 \text{ kg/m}^3$ (facteur 0.86 à 0.95) avec utilisation d'organophosphates ou de phosphonates. Soient des baisses de 5 à 14% du PSE par rapport aux PSE de référence.
- 20 **Exemple 2** - Cristallisation par refroidissement de particules de bicarbonate de sodium – Contrôle des refus tamis.
 Matériel et Conditions opératoires : idem à celles de l'exemple 1 (cf. notamment Tableaux 1 et 2).
 Résultats des Essais de référence sans additif:

Essai	Additif	Fraction <125 µm (wt%)	125<F<250 µm (wt%)	F>250 µm (wt%)
12-1	Pas d'additif	21	64	14
12-2	Pas d'additif	22	62	16
12-3	Pas d'additif	28	61	11
12-4	Pas d'additif	23	53	24
12-5	Pas d'additif	27	62	11
12-6	Pas d'additif	31	58	11
22-1	Pas d'additif	26	57	17
22-2	Pas d'additif	25	59	16
22-3	Pas d'additif	32	55	12
22-4	Pas d'additif	18	60	22
22-5	Pas d'additif	29	59	13
	MOYENNE	26	59	15
	ECART-TYPE	4	3	5
	Coef. Variation	17%	5%	31%

Tab. 5 – Résultats des essais de référence sans additif - Refus sur tamis vibrant des poudres de particules.

Résultats des essais avec additifs:

- 5 Ne sont présentés dans le tableau suivant (Tab. 6) que les additifs pour lesquels le passé à 125 µm est supérieur à 38 wt% (> moyenne des essais de référence sans additif + 3 écart-types). Par ailleurs, le ratio F add / F réf est le rapport de la fraction massique passée à 125 µm du bicarbonate de sodium cristallisé en présence d'additif divisé par la fraction massique passée à 125 µm moyenne du bicarbonate de sodium cristallisé sans additif (ie 26 wt%):
- 10

Essai	Additif	[Additif]	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	Dodécyl sulfate de sodium	20	53	2,0
27-6	Repel-O-TEX SF2	20	53	2,0
18-3	Dodécyl sulfate de sodium	10	50	1,9
14-4	Dodécyl sulfate de sodium	20	48	1,9
21-5	Magnésium	20	47	1,8
41-4	Rhodacal 330	50	46	1,8

- 22 -

18-4	Dodécyl sulfate de sodium	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	Dodécyl sulfate de sodium	50	43	1,7
34-3	Antarox L-62	20	42	1,6
27-3	Jaguar HP105	20	42	1,6
37-6	Rhodacal 330	20	42	1,6

Tab. 6 – Résultats des essais avec additifs - Passé sur tamis vibrant des poudres de particules.

Ne sont présentés dans le tableau suivant (Tab. 7) que les additifs pour lesquels le refus à 250 μm est supérieur au refus moyen à 250 μm + 3 écart-types (30 wt%) des bicarbonates de sodium des essais de référence sans additif. Par ailleurs, le ratio F add / F réf est le rapport de la fraction massique refusée à 250 μm du bicarbonate de sodium cristallisé en présence d'additif divisé par la fraction massique refusée à 250 μm moyenne du bicarbonate de sodium cristallisé sans additif (ie 15 wt%):

Essai	Additif	[Additif]	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	Polyacrylate de sodium	20	58	3,8
19-5	Polyacrylate de sodium	20	56	3,7
42-6	HMP	20	54	3,6
42-5	HMP	20	53	3,6
15-5	Hexaméthylènediamine	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	Acide polyvinsulfonique	20	51	3,4
40-3	HMP	20	47	3,2

Tab. 7.a – Résultats des essais avec additifs - Refus sur tamis vibrant des poudres de particules.

Sont présentés dans le tableau suivant (Tab.7.b) les résultats spécifiques obtenus avec des polyacrylates de sodium de différents poids moléculaires moyen compris entre 1800 et 1 250 000 g/mol et à diverses quantités ajoutées:

10, 20, 30, 50 ppm.

F > 250 µm (wt%) - Fonction du Poids molaire du Polyacrylate de sodium et de la quantité ajoutée d'additif				
Poids molaire moyen Polyacrylate de Na (g/mol)	10 ppm	20 ppm	30 ppm	50 ppm
1 800	7	3	7	9
2 100	4	2		3
8 000	9	43	60	75
14 800	27	52	64	71
1 250 000	33	33	58	72

Tab. 7.b – Résultats des essais avec additifs de type polyacrylate de sodium de différents poids moléculaires moyens - Refus sur tamis vibrant des poudres de particules (F > 250 µm en wt.%).

- 5 Ne sont présentés dans le tableau suivant (Tab. 8) que les additifs pour lesquels la fraction de particules entre 125 et 250 µm est supérieure à la fraction moyenne 125-250 µm + 3 écart-types des essais de référence sans additif (soit 68 wt%). Par ailleurs, le ratio F add / F réf est le rapport de la fraction massique 125-250 µm du bicarbonate de sodium cristallisé en présence d'additif divisé
- 10 par la fraction massique 125-250 µm moyenne du bicarbonate de sodium cristallisé sans additif (ie 59 wt%) :

Essai	Additif	[Additif]	125 < F < 250 µm	F add / F ref
		mg/kg	wt%	-
18-5	Acide polyvinsulfonique	50	76	1,3
21-4	Acide polyvinsulfonique	50	72	1,2
18-2	Acide polyvinsulfonique	50	70	1,2

Tab.8 – Résultats des essais avec additifs - Refus sur tamis vibrant des poudres de particules.

Commentaires:

- 15 - Pour 10 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial):
- Production de fins avec les additifs suivants :
 - Dodécyl sulfate de sodium

- Pour 20 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) :

 - Production de fins (F < 125 µm) avec les additifs suivants :

20

 - Lubrophos LB/400-E
 - Rhodacal 330
 - Rhodafac RM 510
 - Dodécyl sulfate de sodium

- 24 -

- Repel-O-TEX SF2
- Magnésium
- Rhodasurf ON/870-E
- Igepal CA 630
- 5 ▪ Antarox L-62
- Jaguar HP105
- Production de gros ($F > 250 \mu\text{m}$) avec les additifs suivants :
 - Hexamétaphosphate de sodium
 - Polyacrylate de sodium
 - 10 ▪ Hexaméthylènediamine
 - Acide polyvinysulfonique

Pour le polyacrylate de sodium on peut voir au tableau 7.b qu'il existe pour la génération de grosses particules, une masse moléculaire moyenne limite pour les homo-polymères d'acide polyacrylique. On constate en

15 effet qu'à partir de 8 000 g/mol, la fraction granulométrique supérieure à 250 μm ($F > 250 \mu\text{m}$) est quasi constante aux concentrations d'additif testées.
- Pour 50 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) :
 - Production de fins ($F < 125 \mu\text{m}$) avec les additifs suivants :
 - 20 ▪ Rhodacal 330
 - Lubrophos LB/400-E
 - Dodécyl sulfate de sodium
 - Production d'un Bicar à étalement granulométrique réduit :
 - Acide polyvinysulfonique
- 25 - Pour 20 ppm d'additif (ppm = mg matière active / kg liquide initial) : on remarque que les organo-phosphates tels:
 - Lubrophos LB/400-E
 - Rhodafac RM 510

augmentent significativement le nombre de fines passant au tamis de 125 μm .
- 30 **Exemple 3** - Cristallisation par carbonatation de particules de bicarbonate de sodium.
- Le présent exemple illustre une carbonatation en continu de fabrication de bicarbonate de sodium sans et avec additifs.
- Conditions opératoires:
- 35 La préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de sodium par carbonatation est réalisée dans un réacteur fermé de précipitation de 5 litres

- 25 -

- utiles, agité de 800 (référéncés 'a') ou 1070 tours par minute (référéncés 'b'). Une solution alimentaire contenant 100 grammes de bicarbonate de sodium par kilogrammes de solution aqueuse et 130 grammes de carbonate de sodium par kilogrammes de solution aqueuse est injectée en continu au centre du réacteur
- 5 agité à un débit de 3,3 litres par heure. Du dioxyde de carbone est injecté dans le réacteur à un débit de 750 normo-litres par heure par l'intermédiaire d'une canne percée placée dans le bas du réacteur sous l'agitateur. La suspension formée de particules de bicarbonate de sodium est continuellement soutirée à la base du réacteur à un débit de 3,3 litres par heure afin de maintenir un niveau
- 10 constant dans le réacteur. Le réacteur de cristallisation par carbonatation est placée sous pression relative du ciel de gaz 200 à 600 mbars relatifs. L'additif est préparé en une solution de 1% massique de matière active dans de l'eau de telle manière que les quantités d'additif exprimées ici soient en masse de matière active par masse de solution à cristalliser. La solution d'additif est
- 15 injectée dans le cœur de la suspension agitée. Pour le polyacrylate de sodium, le poids moléculaires moyen de l'additif utilisé était de 5100 g/ mol (inférieur à 8000 g/mol). Après établissement d'un régime continu, on récupère partie de la suspension de cristaux qui est filtrée sur filtre Büchner et papier filtre. La solution filtrée
- 20 comprend environ 125 grammes de bicarbonate de sodium par kilogrammes de solution aqueuse et 65 grammes de carbonate de sodium par kilogrammes de solution aqueuse. Les particules de bicarbonate de sodium obtenues sur büchner sont lavées avec 250 ml d'éthanol puis séchées de la même façon qu'à l'exemple 1. La poudre de particules ainsi obtenue est caractérisée. Les mesures
- 25 suivantes sont réalisées:
- Passant sur tamis à 125 μm : (% massique)
 - Refus sur tamis à 250 μm : (% massique)
 - Granulométrie laser (D10, D50, D90 et span) (μm)
 - Poids spécifique par écoulement (PSE) (kg/m^3 ou g/L)
 - 30 - Durée de dissolution (s)
 - Angle de talus ($^\circ$)
 - Test d'écoulement (numéro de tube au test 'Degussa')
 - Indice d'usure (IU en %).

Mode opératoire de la mesure de la durée de dissolution :

- 35 La durée de dissolution (comparative entre les différents échantillons) est mesurée avec une cellule conductimétrique plongée dans un bécher agité avec 1

litre d'eau déminéralisée maintenue à 25 °C (+/- 1°C). L'agitation est réalisée avec une hélice marine à 350 tours par minute. 10 grammes de particules de bicarbonate de sodium sont introduits dans la solution, celles-ci se dissolvent et induisent une augmentation de la conductivité de la solution. La durée de dissolution correspond au temps nécessaire pour atteindre 95% de la valeur finale de la conductivité en solution.

Mode opératoire de sur la mesure de l'angle de talus:

L'angle de talus, des poudres obtenues, est mesuré après formation d'un cône de déversement que la poudre forme en chutant d'un tamis de taille de 710 µm sur un cylindre de 50 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur. La hauteur du tamis par rapport au au sommet du cône doit être maintenue entre 2 et 3 cm. L'angle de talus AT (°) est calculé à partir de la mesure de la hauteur H (mm) du tas de poudre restant sur le cône :

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

Mode opératoire de la mesure de la fluidité par test d'écoulement:

La mesure de la fluidité consiste à déterminer l'écoulement d'un échantillon de poudre, contenue dans un récipient conique, à travers un orifice de diamètre calibré. Sept cônes, de 125 mm de hauteur et de 43,5 mm diamètre au point haut présentent un orifice de diamètre d'écoulement croissant : 2,4 mm (tube 1), 4,9 mm (tube 2), 8,0 (tube 3), 9,8 mm (tube 4), 12,3 (tube 5), 15,2 (tube 6) et 18,1 mm (tube 7). Le test permet de déterminer à partir de quelle ouverture minimale (tube 1 à 7) le produit peut s'écouler.

Mode opératoire de la mesure de la durée de l'indice d'usure:

L'indice d'usure à 63 µm consiste en la différence de la mesure relative de masse de poudre inférieure à 63 µm avant et après un effort d'usure. Le test d'usure consiste à faire passer 100 grammes de poudre dans un tambour rotatif en acier inoxydable de 150 mm de diamètre interne, de 22 cm de longueur interne, et équipé de 3 pales de 35 mm de large. La rotation du tambour à 40 tours par minute dure 20 minutes.

Commentaires:

Les tableaux ci-après (Tab. 9.a et 9.b) reprennent les résultats obtenus : Les essais avec additifs référencés (a) réalisés à une vitesse d'agitation de 800 tr/min ou référencés (b) réalisés à 1070 tr / min doivent être comparés aux essais de référence sans additif respectifs:

- essai 1(a) à 800 tr/min
- essai 2(b) à 1070 tr/min.

- 27 -

D'autre part, une mesure des surfaces spécifiques (surfaces BET) sur les particules de bicarbonate de sodium obtenues aux essais sans additifs : 1(a) et 1(b) et essai 6(a) (polyacrylate de sodium à 500 ppm) donnent les valeurs suivantes :

- 5 - essai 1(a) et essai 2(b) (sans additif) : BET comprise entre 0.05 et 0.15 m²/g,
- essai 6(a) (polyacrylate de sodium à 500 ppm) : 1.4 m²/g.

On peut remarquer notamment qu'en carbonatation :

- 10 - Le polyacrylate (poids moléculaire moyen : 5100 g/mol.) ajouté à 5, 10, 50 et 500 ppm, et l'hexamétaphosphate de sodium à 50 ppm font baisser la granulométrie des particules de bicarbonate et le PSE. Les angles de talus sont augmentés. Les durées de dissolution sont diminuées sauf à forte addition en polyacrylate à 500 ppm - Essai 6(a) où la durée de dissolution est augmentée.
- 15 - Les phosphates : l'hexamétaphosphate de sodium à 50 ppm fait baisser la granulométrie des particules de bicarbonate et le PSE.
- Le sulfate de sodium à 500 ppm augmente la granulométrie des particules et augmente le PSE.
- 20 - Les polysaccharides tel l'acide alginique à 10, 20 et 50 ppm et le carboxyméthylcellulose à 20 ppm (essais 9 à 12) augmentent la granulométrie des particules, diminue le span, augmentent en général le PSE, et augmentent le temps de dissolution. L'indice d'usure est amélioré avec une baisse des fines < 63 µm générées lors du test d'usure. Des photographies des particules de bicarbonate de sodium, prises au
- 25 microscope optique, indiquent une forme plus compacte parallélépipédique en présence de polysaccharides (Fig.2 : essai avec acide alginique à 50 ppm - Essai 11(b)) alors que les particules de bicarbonate sans additif sont en forme plus allongées en aiguilles (Fig.1).
- 30 - La bétaine (amine quaternaire) à 10, 20 et 50 ppm augmente la granulométrie des particules de bicarbonate de sodium, diminue le span, augmente la durée de dissolution, et augmente l'indice d'usure.

Dans le cas où la divulgation des brevets, des demandes de brevets et de publications qui sont incorporés ici par référence, engendrerait un conflit dans la compréhension d'un terme le rendant peu clair, le présent mémoire descriptif

35 prévaut.

Essai	Additif	Additif (mg/ kg)	Vitesse Agitation (Tr/min)	Fraction < 125 µm (% w/w)	Fraction > 250 µm (% w/w)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	SPAN
1 (a)	Pas d'additif (Ref.a)	-	800	7	63	138	290	504	1,26
2 (b)	Pas d'additif (Ref.b)	-	1070	24	33	75	197	329	1,29
3 (a)	Polyacrylate de soude	5	800	12	62	114	301	357	1,50
4 (a)	Polyacrylate de soude	10	800	23	47	70	237	433	1,53
5 (a)	Polyacrylate de soude	50	800	18	54	5	35	129	3,52
6 (a)	Polyacrylate de soude	500	800	18	64	3	43	563	12,93
7 (a)	Hexamétaphosphate de sodium	50	800	17	63	9	53	133	2,36
8 (b)	Sulfate de sodium	500	1070	13	33	113	207	320	1,00
9 (b)	Acide alginique	10	1070	13	41	111	224	339	1,02
10 (a)	Acide alginique	20	800	8	62	131	283	464	1,18
11 (b)	Acide alginique	50	1070	10	33	126	215	328	0,94
12 (a)	Carboxyméthylcellulose	20	800	5	76	159	350	564	1,16
13 (b)	Lécithine de soja	20	1070	22	7	90	180	246	0,86
14 (b)	Bétaïne	10	1070	8	67	137	300	477	1,13
15 (b)	Bétaïne	20	1070	10	39	124	227	309	0,82
16 (b)	Bétaïne	50	1070	7	60	137	274	416	1,02

Tableau 9.a - Exemple 3 – Résultats des essais de carbonatation

(F < 125 µm, F > 250 µm, D10, D50, D90, et span des particules de bicarbonate de sodium obtenues)

Essai	Additif	Additif (mg/ kg)	Vitesse Agitation (Tr/min)	PSE (kg/m ³)	Durée dissolution (s)	Angle Talus (°)	Fluidité Ecoulement (n° tube)	Indice d'usure à 63 µm (%)
1 (a)	Pas d'additif (Ref.a)	-	800	908	33	34	2	0,13
2 (b)	Pas d'additif (Ref.b)	-	1070	732	22	41	2	0,95
3 (a)	Polyacrylate de soude	5	800	796	35	40	2	1,45
4 (a)	Polyacrylate de soude	10	800	511	19	41	5	1,68
5 (a)	Polyacrylate de soude	50	800	324	17	63	8	0,97
6 (a)	Polyacrylate de soude	500	800	415	43	57	-	-
7 (a)	Hexamétaphosphate de sodium	50	800	337	14	65	-	2,05
8 (b)	Sulfate de sodium	500	1070	851	26	37	1	0,76
9 (b)	Acide alginique	10	1070	961	31	37	1	0,91
10 (a)	Acide alginique	20	800	724	34	39	2	-
11 (b)	Acide alginique	50	1070	990	30	36	1	0,51
12 (a)	Carboxyméthylcellulose	20	800	585	36	41	3	-
13 (b)	Lécithine de soja	20	1070	871	26	39	1	0,75
14 (b)	Bétaïne	10	1070	717	28	39	2	1,47
15 (b)	Bétaïne	20	1070	773	25	39	1	0,96
16 (b)	Bétaïne	50	1070	736	26	39	2	1,03

Tableau 9.b - Exemple 3 – Résultats des essais de carbonatation (suite)
(PSE, Durée de dissolution, Angle de talus, Fluidité d'écoulement, Indice d'usure)

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation par cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin à partir d'une solution de carbonate et/ ou de bicarbonate de métal alcalin (solution dénommée ci-après : 'la solution') en présence d'un additif dans la solution, caractérisé en ce que:
- 5
- l'additif est choisi parmi les composés suivants:
- les sulfates, en particulier le sulfate de sodium et les organo-sulfates
 - les sulfonates;
 - les polysulfonates;
 - 10 ● les amines, en particulier les amines primaires, les amines cycliques, les amines quaternaires comprenant au moins un groupement d'acide carboxylique;
 - les hydroxysultaines;
 - les polycarboxylates;
 - 15 ● les polysacharides;
 - les polyethers et les éther-phénol;
 - les sulfosuccinates;
 - les amidosulfonates;
 - les aminosulfonates ;
 - 20 ● l'hexamétaphosphate de métal alcalin en particulier de sodium ou potassium ;
 - les phosphates, en particulier les organo-phosphates, et les phosphonates;
- et l'additif est présent dans la solution à une concentration d'au moins 1 ppm, avantageusement d'au moins 5 ppm, plus avantageusement d'au moins 10 ppm.

- 31 -

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'additif est un polycarboxylate.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'additif est un polycarboxylate et est choisi parmi les composés suivants : les polyacrylates, en particulier les polyacrylates réticulés, ou les copolymères d'acides acrylique et maléique, ou de sodium prop-2-énoate, et dans lequel le poids moléculaire moyen de l'additif est inférieur à 8000 g/mol.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'additif est présent à une concentration d'au plus 200 ppm, avantageusement d'au plus 100 ppm, plus avantageusement d'au plus 70 ppm.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par refroidissement de la solution.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le refroidissement de la solution est réalisé entre 70° et 30°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par carbonatation de la solution avec du dioxyde de carbone.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la carbonatation de la solution est réalisée à une température d'au moins 20°C, avantageusement au moins 30°C, et préférentiellement d'au plus 95°C, plus préférentiellement d'au plus 90°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par évaporation d'au moins une partie de la solution.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9 dans lequel la cristallisation de particules de bicarbonate de métal alcalin est réalisée par refroidissement et par carbonatation concomitants de la solution; ou par refroidissement et par carbonatation et par évaporation concomitants de la solution.

- 32 -

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7, 8 ou 10 dans lequel la carbonatation de la solution avec du dioxyde de carbone est réalisée avec un gaz comprenant : 10 à 100% de CO₂ en volume sur gaz sec, avantageusement au moins 20% de CO₂ en volume sur gaz sec, plus
- 5 avantageusement au moins 30% de CO₂ en volume sur gaz sec, encore plus avantageusement au moins 35% de CO₂ en volume sur gaz sec.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, réalisé à une température comprise entre 20°C et 95°C, de préférence entre 30 et 90°C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 12 dont l'ajout
- 10 de l'additif est réalisé pour contrôler ou modifier :

- la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90 ou le span), ou
- le passant ou le refus sur tamis à 125 µm, ou
- le passant ou le refus sur tamis à 250 µm.

- des particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues après séparation de la
- 15 solution de cristallisation et des particules de bicarbonate alcalin.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 13 dont l'ajout de l'additif est réalisé pour contrôler ou modifier :

- la durée de dissolution, ou
- le poids spécifique par écoulement (PSE), ou
- 20 ● la vitesse d'écoulement dans un orifice calibré,
- l'indice d'usure,

des particules de bicarbonate de métal alcalin obtenues après séparation de la solution de cristallisation et des particules de bicarbonate alcalin, puis séchage des particules de bicarbonate de métal alcalin.

- 25 15. Procédé selon la revendication 5 ou 6 selon lequel l'ajout de l'additif permet de :

- diminuer la fraction de refus sur tamis à 250 µm

- 33 -

- diminuer le poids spécifique par écoulement (PSE)

des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même préparation qui serait faite sans additif.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, dans lequel l'additif est présent à une concentration d'au plus 200 ppm et dans lequel l'ajout de l'additif permet de:

- diminuer la granulométrie (telle le D10, le D50, le D90) ou augmenter le span, ou

- augmenter le passant sur tamis à 125 μm , ou

10 ● diminuer la durée de dissolution, ou

- diminuer le poids spécifique par écoulement (PSE), ou

- augmenter l'indice d'usure,

des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même préparation qui serait faite sans additif.

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, dans lequel l'additif est présent à une concentration d'environ 500 ppm, et dans lequel l'ajout de l'additif permet de:

- diminuer la granulométrie (tels le D10, le D50),

- augmenter le span, ou

20 ● augmenter le passant sur tamis à 125 μm , ou

- augmenter la durée de dissolution, ou

- diminuer le poids spécifique par écoulement (PSE),

des particules de bicarbonate de métal alcalin par rapport à une même préparation qui serait faite sans additif.

25 18. Particule de bicarbonate de métal alcalin susceptible d'être obtenue par

- 34 -

le procédé selon l'un quelconque des revendications 2 à 17 et comprenant au moins 10 ppm, avantageusement au moins 20 ppm de l'additif.