

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6630270号
(P6630270)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日(2019.12.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 D 7/40 (2006.01)
C O 1 D 7/24 (2006.01)C O 1 D 7/40
C O 1 D 7/24

請求項の数 21 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2016-522504 (P2016-522504)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月26日 (2014.6.26)
 (65) 公表番号 特表2016-523803 (P2016-523803A)
 (43) 公表日 平成28年8月12日 (2016.8.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/063555
 (87) 國際公開番号 WO2014/207120
 (87) 國際公開日 平成26年12月31日 (2014.12.31)
 審査請求日 平成29年5月26日 (2017.5.26)
 (31) 優先権主張番号 1356160
 (32) 優先日 平成25年6月26日 (2013.6.26)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
フランス (FR)

(73) 特許権者 591001248
ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
リュ・ドゥ・ランスペーク・310
(74) 代理人 110002077
園田・小林特許業務法人
(72) 発明者 サヴアリー, ダヴィド ジャン リュシ
アン
フランス国 エフ-54110 ドンバ
ルーシュルーマールト, リュ ジャン
ラムール 15

審査官 手島 理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルカリ金属重炭酸塩粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶液中の添加物の存在下でのアルカリ金属炭酸塩および/または重炭酸塩の溶液から始まるアルカリ金属重炭酸塩粒子の、結晶化による、製造方法であつて：

- 前記添加物が、ヒドロキシプロピルグラー、アルギン酸またはその塩、およびカルボキシメチルセルロースからなる群から選択され；
- 前記添加物が、少なくとも 1 ppm の濃度で前記溶液中に存在する、方法。

【請求項 2】

前記添加物が、ヒドロキシプロピルグラーである、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記添加物が、アルギン酸またはその塩である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記添加物が、カルボキシメチルセルロースである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記添加物が、最大 200 ppm の濃度で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、前記溶液を冷却することによって実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

20

前記溶液の冷却が 70 ~ 30 で実施される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、二酸化炭素での前記溶液の炭酸化によって実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記溶液の炭酸化が、少なくとも 20 の温度で実施される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、前記溶液の少なくとも一部の蒸発によって実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、前記溶液の相伴う冷却および炭酸化によって；または前記溶液の相伴う冷却および炭酸化および蒸発によって実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

二酸化炭素での前記溶液の炭酸化が、乾燥ガスを基準として 10 ~ 100 容積 % の CO₂ を含むガスで実施される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

20 ~ 95 の温度で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記溶液への前記添加物の添加が、前記結晶化溶液のおよび前記アルカリ重炭酸塩粒子の分離後得られる前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 粒度分布、または
- ・ 125 μm の篩でのアンダーサイズもしくはオーバーサイズ、または
- ・ 250 μm の篩でのアンダーサイズもしくはオーバーサイズ

を制御するかまたは変更するために実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記溶液への前記添加物の添加が、前記結晶化溶液のおよび前記アルカリ重炭酸塩粒子の分離、次に前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の乾燥後得られる前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 溶解時間、または
- ・ 壱密度 (BD)、または
- ・ 較正されたオリフィスにおける流量、または
- ・ 摩耗指数

を制御するかまたは変更するために実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記添加物がアルギン酸またはカルボキシメチルセルロースであり、結晶化が冷却によって実施され、かつ前記溶液への前記添加物の添加が、同じ条件の結晶化で、しかし添加物の添加なしに得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子の BD と比べて少なくとも 10 % だけ前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の BD を高めることを可能にする、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記添加物がアルギン酸であり、結晶化が炭酸化によって実施され、かつ前記溶液への前記添加物の添加が、同じ条件の結晶化で、しかし添加物の添加なしに得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子の BD と比べて少なくとも 10 % だけ前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の BD を高めることを可能にする、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記添加物がヒドロキシプロピルグラーであり、またはカルボキシメチルセルロースであり、結晶化が炭酸化によって実施され、かつ前記溶液への前記添加物の添加が、同じ条件の結晶化で、しかし添加物の添加なしに得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子の BD と比べて少なくとも 10 % だけ前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の BD を低下させることを可能

10

20

30

40

50

にする、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記添加物が、アルギン酸またはカルボキシメチルセルロースから選択され、前記溶液への前記添加物の添加が、前記添加物なしで得られる同じ調製物と比べて前記アルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 粒度分布を大きくするかもしくはスパンを小さくする、または
- ・ 125 μm での篩アンダーサイズを減少させる、または
- ・ 250 μm での篩オーバーサイズを増加させる、または
- ・ 溶解時間を短縮する、または
- ・ 嵩密度 (BD) を高める、または
- ・ 摩耗指数を小さくする

10

ことを可能にする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記アルカリ重炭酸塩粒子の結晶化が冷却によっておよび / または炭酸化によって実施される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記アルカリ金属重炭酸塩粒子が少なくとも 10 ppm の前記添加物を含む、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2013年6月26日出願の仏国特許出願第1356160号の優先権を主張するものであり、その完全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、アルカリ重炭酸塩粒子の製造方法に、および前記方法によって得られるアルカリ重炭酸塩粒子に関する。本発明はまた、前記粒子からなる粉末の嵩密度を制御する目的のために実施される、および / または前記粒子のサイズを制御する目的のために実施される方法に関する。

30

【背景技術】

【0003】

重炭酸ナトリウム (NaHCO_3) および重炭酸カリウム (KHCO_3) などの、アルカリ金属重炭酸塩は、多くの特性を有する、かつ洗剤、酸性煙道ガスの処理、および非鉄金属の処理を経て、医薬品工業から、人および動物栄養素までに広がる、幅広い分野の使用に興味のある製品である。

【0004】

固体粒子の形態でこれらの重炭酸塩を製造するための最も一般的な手段は、相当するアルカリ金属の炭酸塩（例えば炭酸ナトリウムもしくは炭酸カリウム）の溶液の、または相当するアルカリ金属の水酸化物（例えば水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム）の溶液の、二酸化炭素での、炭酸化による重炭酸塩の結晶化からなる。一般にこれらの溶液は水性である。しかし、水 / エタノール混合物などの水 / アルコール溶媒混合物が多くの場合また使用される。重炭酸塩は多くの場合また、重炭酸塩の溶液の制御された冷却によって、またはそのような溶液の蒸発によって結晶化させられる。

40

【0005】

粒子粉末の形態でのアルカリ重炭酸塩の使用のほとんどは、それらの嵩密度（本文では「BD」と称される）の制御を必要とする。この制御は、所与のパッケージング（例えば、袋、大きな袋）に入れることができる重量を制御することまたは固定された標準容積を有するばら積み輸送トラックに積み込まれる重量を制御することができるために重要である。さらに、そのような粉末の産業的使用者は多くの場合、容積計量供給装置を有してお

50

り、その装置は、配達される粉末の密度が変化する場合には調節されなければならず、これは、異なるバッチまたは様々な生産サイトからのバッチを使用する場合に時間の損失を引き起こす。それ故、それらのBDを調節するための簡単な手段をそのような重炭酸塩の生産において有することが望ましい。

【0006】

さらに、最終利用者は、必要とされる特性：例えば溶解速度、分離なしに均一に他の粉末と混ざる能力、ハンドリングの容易さのための粉末の流動性（例えば傾き角によって、または較正されたオリフィスを通しての流量によって測定される）などの関数としてそれらの用途向けに最適化されている確定した粒度分布画分に興味がある。

【0007】

それ故、製造される重炭酸塩粒子の粒度分布画分を調節することができるよう簡単で、有効な手段を有することが重要である。

【0008】

既存の方法において、得られる粉末の密度ならびにそれらの粒度分布を制御するために幾つかのパラメータを調節することができる。しかし、これらの2つの特性は、1対1の関係はない。実際に、嵩密度は、幾つかの因子に依存し、それらの因子の中に、粒子のサイズ、粒度分布（異なる粒度分布画分における粒子の重量による分布、単峰型分布もしくは多峰型分布、広いもしくは狭い粒度分布）、粒子の形状因子（丸み、ロバスト性、最大凹面のサイズ、表面凹面指数）などが挙げられる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

再度、そのような重炭酸塩の生産において、粒子のサイズ、とりわけ異なるカットオフ径の篩でのそれらのオーバーサイズまたはアンダーサイズを調節するための簡単な手段を有することは有用である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、溶液中の添加物の存在下でのアルカリ金属炭酸塩および/または重炭酸塩の溶液（本明細書では以下「溶液」と称される溶液）から出発するアルカリ金属重炭酸塩粒子の、結晶化による、製造方法であって、

- 添加物が、以下の化合物：

- ・ サルフェート、特に硫酸ナトリウムおよび有機サルフェート；
- ・ スルホネート；
- ・ ポリスルホネート；
- ・ アミン、特に第一級アミン、環状アミン、少なくとも1個のカルボン酸基を含む第四級アミン；
- ・ ヒドロキシスルテイン；
- ・ ポリカルボキシレート；
- ・ 多糖類；
- ・ ポリエーテルおよびエーテル-フェノール；
- ・ スルホスクシネート；
- ・ アミドスルホネート；
- ・ アミノスルホネート；
- ・ 特にナトリウムもしくはカリウムのアルカリ金属ヘキサメタホスフェート；
- ・ ホスフェート、特に有機ホスフェート、およびホスホネート

から選択され；

- 添加物が、少なくとも1 ppm、有利には少なくとも5 ppm、より有利には少なくとも10 ppmの濃度で溶液中に存在することを特徴とする方法に関する。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明者らは実際に、アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化中に使用される、上にリストアップされた添加物が、それらの粒度分布、それらの形状因子、またはそれらの表面電荷電位さえとの間に相乗効果を有する粒子を得ることを可能にし、得られる粒子の嵩密度の大きい、調節可能な増加か、密度の減少かのどちらかを可能にすることを、意外にも、見いだした。それらはまた、それらの粒度分布、およびそれらの粒度分布の拡大または狭窄を調整することを可能にする。

【0012】

本発明はまた、このようにして得られた、および／または本方法によって得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子に関する。

【図面の簡単な説明】

10

【0013】

【図1】添加物の添加なしの炭酸化によって得られた重炭酸ナトリウム粒子の光学顕微鏡写真である。

【図2】添加物の添加あり（アルギン酸50 ppm、実施例3、試験11（b））の炭酸化によって得られた重炭酸ナトリウム粒子の光学顕微鏡写真である。

【0014】

定義

本明細書において、要素の群からのある要素の選択はまた明確に：

- 2つの選択または群の幾つかの要素の選択、
- 1つもしくは複数の要素が除去されている要素の群からなる要素のサブグループからのある要素の選択

を記述する。

20

【0015】

さらに、本明細書において記述される、要素および／または装置、方法もしくは使用の特性は、本明細書の範囲内にとどまりながら、明確にもしくは暗黙のうちに、他の要素および／または装置、方法、もしくは使用の特性とすべての可能な方法で組み合わせられてもよいことが理解されなければならないし、本明細書の不可欠な部分を形成すると考えられなければならない。

【0016】

下に示される本明細書の一節において、本発明の異なる実施形態、または変形がより詳細に定義される。このように定義される各実施形態または変形は、別の実施形態と、または別の変形と組み合わせられてもよく、これは、1つのおよび同じ値パラメータの範囲が無関係である場合、特に明記しないまたは明白に両立しないわけではない限り各実施形態または変形についてである。特に、好ましいもしくは有利であるとして示されるいかなる変形も、好ましいもしくは有利であるとして示される別の変形とまたは他の変形と組み合わせられてもよい。

30

【0017】

本明細書において、下限、もしくは上限によって、または下限および上限によって定義される、変数についての値の範囲の記述はまた、変数が、その下限を排除する、もしくはその上限を排除する、またはその下限およびその上限を排除する：値の範囲からそれぞれ選択される実施形態をも含む。

40

【0018】

本明細書において、1つのおよび同じ変数についての値の幾つかの移動範囲の記述はまた、その変数がその移動範囲中に含まれる任意の他の中間範囲から選択される実施形態の記述をも含む。したがって、例えば「量Xは一般に10よりも上、有利には15よりも上である」と記述される場合、本記述はまた、「量Xが11よりも上である」実施形態、またはまた「量Xが13.74よりも上である」などの実施形態をも記述し；11または13.74は10～15の間の値である。

【0019】

用語「含む（comprising）」は、「から本質的になる（consisting

50

g essentially of)」ならびに「からなる (consisting of)」を包含する。

【0020】

本明細書において、文脈が反対を明らかに示唆しない限り、単数形での「1つ (a)」または「1つ (one)」の使用はまた、複数形（「いくつか」）をも含み、逆もまた同様である。例として、「1つの (an) 添加物」は、1つの添加物または2つ以上の添加物を意味する。

【0021】

用語「約」が定量値の前に用いられる場合、後者は、特に明記しない限り、名目定量値の±10%のばらつきに相当する。

10

【0022】

用語「平均」は、特に明記しない限り、数平均を意味する。

【0023】

用語「ppm」は、重量で表される百万当たりの部を意味する（例えば1 ppm = 1キログラム当たり1mg）。

【0024】

粒子の粒度分布の、用語「粒度分布広がり」、または「スパン」は、本明細書においては次の比：(D90 - D10) / D50に相当し、用語D90は、粒子の90重量%がD90以下のサイズを有する直径を意味し、用語D50は、粒子の50重量%がD50（重量による平均サイズ）以下のサイズを有する直径を意味し、用語D10は、粒子の10重量%がD10以下のサイズを有する直径を意味する。

20

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、

- 粒子の粒度分布、特に125μmよりも下の「微細」粒子の画分、もしくは250μmよりも上の「粗い」粒子の画分、または「粒度分布広がり」（もしくは「スパン」）、
- またはそれらのBD、
- またはそれらの溶解時間、
- またはそれらの傾き角、
- またはそれらの流量、
- またはそれらの摩耗指数

30

を改質するための、溶液中の添加物の存在下でのアルカリ金属炭酸塩および/または重炭酸塩の溶液（本明細書では以下：「溶液」と呼ばれる溶液）から出発するアルカリ金属重炭酸塩粒子の、結晶化による、製造方法に関する。

【0026】

実際に本発明者らは、本明細書で下に述べられる様々な添加物が、その溶液中でアルカリ重炭酸塩が結晶化させられる、アルカリ金属炭酸塩および/または重炭酸塩の溶液に少量で使用されてもよいアルカリ金属重炭酸塩の結晶の結晶化の改質剤であることを発見した。

【0027】

本明細書において、「アルカリ金属重炭酸塩粒子」は、少なくとも60%、有利には少なくとも75%、より有利には少なくとも85%、なお一層より有利には少なくとも90%または少なくとも95%または少なくとも99%のアルカリ金属重炭酸塩を含む粒子を意味する。一般に本発明においては、アルカリ金属重炭酸塩粒子は、最大40%、有利には最大25%、より有利には最大15%、なお一層より有利には最大10%または最大5%または最大1%のアルカリ金属炭酸塩を含む。本発明においては、アルカリ金属粒子はまた、少量の重炭酸アンモニウム、一般に最大2%、または最大1%または最大0.7%の重炭酸アンモニウムを含有してもよい。これは、炭酸ナトリウムの製造のための、Solvayアンモニア法での重炭酸ナトリウムの結晶化におけるなどの、アンモニアを含有する溶液中で粒子が結晶化させられる場合にとりわけ当てはまる。この方法で得られるア

40

50

ルカリ金属重炭酸塩粒子は一般に、表現「粗重炭酸塩」で示される (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, "Sodium carbonate", Vol. 33 page 307を参照されたい)。

【0028】

本発明においては、アルカリ金属重炭酸塩は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムの重炭酸塩であってもよい。有利にはアルカリ金属炭酸塩は、重炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムである。より有利には、アルカリ金属炭酸塩は重炭酸ナトリウムである。特に、本発明においては、アルカリ金属重炭酸塩粒子は有利には、少なくとも99%の重炭酸ナトリウムと1%未満の炭酸ナトリウムまたは水とを含む粒子である。

【0029】

本発明は、本明細書において述べられる添加物の効果の発見に基づくものであり、それについて本方法の異なる変形および/または本方法の前記変形によって得られる生成物の異なる変形が下により詳細に説明される。

【0030】

箇条1. 溶液中の添加物の存在下でのアルカリ金属炭酸塩および/または重炭酸塩の溶液(本明細書では以下「溶液」と称される溶液)から出発するアルカリ金属重炭酸塩粒子の、結晶化による、製造方法であって、

- 添加物が、以下の化合物：

- ・ サルフェート、特に硫酸ナトリウムおよび有機サルフェート；
- ・ スルホネート；
- ・ ポリスルホネート；
- ・ アミン、特に第一級アミン、環状アミン、少なくとも1個のカルボン酸基を含む第四級アミン；
- ・ ヒドロキシスルテイン；
- ・ ポリカルボキシレート；
- ・ 多糖類；
- ・ ポリエーテルおよびエーテル-フェノール；
- ・ スルホスクシネート；
- ・ アミドスルホネート；
- ・ アミノスルホネート；
- ・ 特にナトリウムのもしくはカリウムのアルカリ金属ヘキサメタホスフェート；
- ・ ホスフェート、特に有機ホスフェート、およびホスホネート

から選択され；

- 添加物が、少なくとも1ppmの、有利には少なくとも5ppmの、より有利には少なくとも10ppmの濃度で溶液中に存在することを特徴とする方法。

【0031】

箇条2. 添加物が有機サルフェートであり、以下の化合物：

- ・ ラウリルサルフェート(ドデシルサルフェート)などの、4~20個の炭素、好ましくは8~16個の炭素、または8~14個の炭素を含むアルキルサルフェート、
 - ・ アルキルエーテルサルフェート(Rhodapex ESB-70/A2など)
- から選択される、箇条1に記載の方法。

【0032】

箇条3. 添加物がスルホネートであり、以下の化合物：

- ・ アルキルスルホネート；
- ・ アルキルベンゼンスルホネートまたはアルキルナフタレンスルホネート；特に二ナトリウムドデシル(スルホナトフェノキシ)ベンセン-スルホネート(CAS 2851

10

20

30

40

50

9 - 0 2 - 0、Rhodacal DSBなど)、ニナトリウム2,2'(または3,3')-オキシビス[5(または2)-ドデシルベンゼンスルホネート(CAS 25167-32-2)、ナトリウムアルキルナフタレンスルホネート(Rhodacal BX-78など)、イソプロピルアミンドデシルベンゼンスルホネート(Rhodacal 330など)；

- ・ ポリスルホネート、特にポリビニルスルホン酸およびそのアルカリ金属塩；
- ・ アミノスルホネート、特に:N-メチルタウリン、ナトリウムN-メチルタウリネート、イソプロピルアミンドデシルベンゼンスルホネート；
- ・ アミドスルホネート、特に6個超の炭素のもの、特に:ナトリウム2-[メチルオレオイルアミノ]エタン-1-スルホネート(Geropon T/77など)；
- ・ スルホスクシネート、特にナトリウムドキュセート(Geropon SDS、Aerosol OT、Constonate、Diomedicone、Clestol、Complemix、Defilin、Dioctlyn、Diocetylal、Disuccinなど)

から選択される、箇条1に記載の方法。

【0033】

箇条4. 添加物がアミンであり、以下の化合物：

- ・ 第一級アミン、特にヘキサメチレンジアミン；
- ・ 少なくとも1つのカルボン酸基を含む第四級アミン、特に式: $R = (CH_2)_n$ であり、 $n = 1 \sim 4$ である、 $(H_3C)_3 - N - R - COOH$ の第四級アミン、特にトリメチルグリシン(またはベタイン)；
- ・ 少なくとも1つのスルホネート基を含む第四級アミン、特に、コカミドプロピルヒドロキシスルテイン(Mirataine CBSなど)などの、ヒドロキシスルテイン；
- ・ 環状アミン(Miranol DMなど)

から選択される、箇条1に記載の方法。

【0034】

箇条5. 添加物がポリカルボキシレートであり、好ましくは以下の化合物:ポリアクリレート、特に架橋ポリアクリレート、またはアクリル酸およびマレイン酸の、またはナトリウム2-プロペノエートのコポリマー(Polyco、Rhotex GS、Acrysol 1mw-45N、Hiviswako 105など)；特に、8000g/モルよりも下の、もしくは8000g/モル以上の平均分子量の、ポリアクリレートもしくはアクリル酸およびマレイン酸コポリマー、またはそれらのアルカリ金属塩

から選択される、箇条1に記載の方法。

【0035】

箇条6. 添加物が多糖類であり、好ましくは以下の化合物：

- ・ グーガムおよびそれらの誘導体、特にヒドロキシプロピルグラー(Jaguar HP-105など)；
- ・ アルギン酸およびナトリウムのまたはカルシウムのまたは銅のなどのその塩(Kalostat、Calginat、Landalgine、Kalrostat、Kelaacid、Vocolloid、Xantalgginなど)；
- ・ カルボキシメチルセルロース(Aquaplast、Carmethose、Cellofas、Cellpro、Cellugel、Collowel、Ethoxose、Orabase、Lovosaなど)

から選択される、箇条1に記載の方法。

【0036】

箇条7. 添加物がポリエーテルまたはエーテル-フェノールまたは多環芳香族エステルであり、好ましくは以下の化合物：

- ・ ポリエチレンジリコールモノ(トリスチリルフェニル)エーテル；
- ・ エトキシリ化オレイルアルコール(Rhodasurf ON/870-Eなど)

;

- ・ 分岐オクチルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール(I g e p a l C A 6 3 0 など)；
 - ・ エトキシル化ポリアリールフェノール、特にエトキシル化トリスチリルフェノール(S o p r o p h o r C Y / 8 など)
- から選択される、箇条1に記載の方法。

【0037】

箇条8. 添加物がスルホスクシネートであり、好ましくは以下の化合物：

- ・ スルホスクシネート、特にナトリウムドキュセート(A e r o s o l O T 、 C o n s t o n a t e 、 D i o m e d i c o n e 、 C l e s t o l 、 C o m p l e m i x 、 D e f i l i n 、 D i o c t l y n 、 D i o c t y l a l 、 D i o s u c c i n など) 10
から選択される、箇条1に記載の方法。

【0038】

箇条9. 添加物が有機ホスフェートまたはホスホネートであり、好ましくは以下の化合物：

- ・ そのアルキル鎖が有利には6～20個の炭素を含む、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート、特にポリオキシエチレンオクタデシルエーテルホスフェート(L u b r o p h o s L B / 4 0 0 - E などの)；
 - ・ ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、アルファ- (ジノニルフェニル)-オメガ-ヒドロキシ-ホスフェート(R H O D A F A C R M - 5 1 0 など)； 20
 - ・ Rがアルキル基、もしくはヒドロキシアルキル基、特にRが1～3個の炭素のアルキル基、もしくはRが1～3個の炭素および1～2個のヒドロキシル(-OH)基を含むヒドロキシアルキル基の半構造式((HO)₂OP)-Rのアルキル-ホスホン酸もしくはヒドロキシアルキル-ホスホン酸、またはナトリウムもしくはカリウムなどの特にアルカリ金属のそれらの塩；
 - ・ アルキル-ジホスホン酸、特に半構造式((HO)₂OP)-R-(PO(OH)₂)の、かつRがアルキル基、もしくはヒドロキシアルキル基の、特にRが1～3個の炭素のアルキル基、もしくはRが1～3個の炭素および1～2個のヒドロキシル(-OH)基を含むヒドロキシアルキル基のもの(エチドロン酸((HO)₂OP)-C(CH₃)OH-(PO(OH)₂)など)、またはナトリウムもしくはカリウムなどの特にアルカリ金属のそれらの塩； 30
 - ・ Rが1～5個の炭素のアルキル鎖の半構造式((HO)₂OP-R)₃-Nのニトリロ-アルキル-ホスホン酸、またはナトリウムもしくはカリウムなどの特にアルカリ金属のそれらの塩、特にニトリロ-トリ- (メタンホスホン)酸またはナトリウムもしくはカリウムなどの特にアルカリ金属のそれらの塩
- から選択される、箇条1に記載の方法。

【0039】

箇条10. 添加物が、最大200ppmの、有利には最大100ppmの、より有利には最大70ppmの濃度で存在する、箇条1～9のいずれか一つに記載の方法。

【0040】

箇条11. アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、溶液を冷却することによって実施される、箇条1～10のいずれか一つに記載の方法。

【0041】

箇条12. 溶液の冷却が、70～30で実施される、箇条11に記載の方法。

【0042】

箇条13. アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、二酸化炭素での溶液の炭酸化によって実施される、箇条1～12のいずれか一つに記載の方法。

【0043】

箇条14. 溶液の炭酸化が、少なくとも20、有利には少なくとも30の、好ましくは最大95の、より好ましくは最大90の温度で実施される、箇条13に記載の方 50

法。

【0044】

箇条15. アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、少なくともある割合の溶液の蒸発によって実施される、箇条1～14のいずれか一つに記載の方法。

【0045】

箇条16. アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化が、溶液の相伴う冷却および炭酸化によって；または溶液の相伴う冷却および炭酸化および蒸発によって実施される、箇条1～15のいずれか一つに記載の方法。

【0046】

箇条17. 二酸化炭素での溶液の炭酸化が、乾燥ガスを基準として10～100容積%のCO₂、有利には乾燥ガスを基準として少なくとも20容積%のCO₂、より有利には乾燥ガスを基準として少なくとも30容積%のCO₂、なお一層より有利には乾燥ガスを基準として少なくとも35容積%のCO₂を含むガスで実施される、箇条13、14または16のいずれか一つに記載の方法。 10

【0047】

箇条18. 20～95、好ましくは30～90の温度で実施される箇条1～17のいずれか一つに記載の方法。

【0048】

箇条19. 添加物の添加が、結晶化溶液のおよびアルカリ重炭酸塩粒子の分離後に得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子の 20

- ・ 粒度分布 (D10、D50、D90もしくはスパンなど)、または
- ・ 125 μmの篩でのアンダーサイズもしくはオーバーサイズ、または
- ・ 250 μmの篩でのアンダーサイズもしくはオーバーサイズ

を制御するかまたは変更するために実施される、箇条1～18のいずれか一つに記載の方法。

【0049】

箇条20. 添加物の添加が、結晶化溶液のおよびアルカリ重炭酸塩粒子の分離、次にアルカリ金属重炭酸塩粒子の乾燥後に得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 溶解時間、または
- ・ 嵩密度 (BD)、または
- ・ 較正されたオリフィスにおける流量、
- ・ 摩耗指数

を制御するかまたは変更するために実施される、箇条1～19のいずれか一つに記載の方法。

【0050】

箇条21. それによれば添加物の添加が、BDを高めることを可能にし、アルカリ金属重炭酸塩粒子のBDの増加が、同じ条件の結晶化で、しかし添加物の添加なしに得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子のBDと比べて少なくとも10%、または少なくとも20%、または少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも100%である、箇条20に記載の方法。 40

【0051】

箇条22. それによれば添加物の添加が、BDを低下させることを可能にし、アルカリ金属重炭酸塩粒子のBDの低下が、同じ条件の結晶化で、しかし添加物の添加なしに得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子のBDと比べて少なくとも10%、または少なくとも15%である、箇条21に記載の方法。

【0052】

箇条23. アルカリ重炭酸塩粒子のサイズを制御するために、特にアルカリ重炭酸塩粒子の125 μmでの篩アンダーサイズまたは250 μmでの篩オーバーサイズを制御するために実施される箇条19に記載の方法。 50

【0053】

箇条24. 添加物の添加が、添加物なしに行われるであろうものおよび同じ調製品と比べてアルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 粒度分布 (D10、D50、D90など) を大きくするかもしくはスパンを小さくする、または
 - ・ 125 μm での篩アンダーサイズを減少させる、または
 - ・ 250 μm での篩オーバーサイズを増加させる、または
 - ・ 溶解時間を短縮する、または
 - ・ 嵩密度 (BD) を高める、または
 - ・ 摩耗指数を小さくする

10

ことを可能にする、箇条19～21のいずれか一つに記載の方法であって、前記方法において添加物が、箇条6にリストアップされた添加物(多糖類)、特にアルギン酸またはカルボキシメチルセルロースから選択される方法。

【0054】

箇条25. アルカリ重炭酸塩粒子の結晶化が、冷却によっておよび/または炭酸化によって実施される、箇条24に記載の方法。

【0055】

箇条26. 添加物の添加が、添加物なしで達成されるものおよび同じ調製品と比べてアルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 粒度分布 (D10、D50、D90など) を大きくするかもしくはスパンを小さくする、または
 - ・ 125 μm での篩アンダーサイズを減少させる、または
 - ・ 250 μm での篩オーバーサイズを増加させる、または
 - ・ 溶解時間を短縮する、または
 - ・ 嵩密度 (BD) を高める、または
 - ・ 摩耗指数を小さくする

20

ことを可能にする箇条19～21のいずれか一つに記載の方法であって、前記方法において添加物が、箇条5にリストアップされた添加物(ポリカルボキシレート)から選択され、8000g/mol以上 の平均分子量の、特に架橋された、ポリアクリレート、またはアクリル酸およびマレイン酸コポリマーもしくはそれらのアルカリ金属塩から選択される方法。

30

【0056】

箇条27. 添加物の添加が、添加物なしで達成されるものおよび同じ調製品と比べてアルカリ金属重炭酸塩粒子の

- ・ 粒度分布 (D10、D50、D90など) を小さくするかもしくはスパンを大きくする、または
 - ・ 125 μm での篩アンダーサイズを増加させる、または
 - ・ 250 μm での篩オーバーサイズを減少させる、または
 - ・ 溶解時間を短縮する、または
 - ・ 嵩密度 (BD) を低下させる、または
 - ・ 摩耗指数を大きくする

40

ことを可能にする、箇条19、20または22のいずれか一つに記載の方法であって、前記方法において添加物が、箇条5にリストアップされた添加物(ポリカルボキシレート)から選択され、8000g/molよりも下の平均分子量の、特に架橋された、ポリアクリレート、またはアクリル酸およびマレイン酸コポリマーもしくはそれらのアルカリ金属塩から選択される方法。

【0057】

箇条28. アルカリ重炭酸塩粒子の結晶化が、冷却によっておよび/または炭酸化によって実施される、箇条26または27に記載の方法。

【0058】

50

箇条 29. 添加物の添加が、添加物なしで達成されるものおよび同じ調製品と比べてアルカリ金属重炭酸塩粒子の

・ 粒度分布 (D10、D50、D90など) を小さくするかもしくはスパンを大きくする、または

- ・ 125 μm での篩アンダーサイズを増加させる、または
- ・ 250 μm での篩オーバーサイズを減少させる、または
- ・ 溶解時間を短縮する、または
- ・ 嵩密度 (BD) を低下させる、または
- ・ 摩耗指数を大きくする

ことを可能にする、箇条 19、20 または 22 のいずれか一つに記載の方法であって、前記方法において、添加物が、箇条 9 にリストアップされた添加物（有機ホスフェートまたはホスホネート）から選択される方法。 10

【0059】

箇条 30. アルカリ重炭酸塩粒子の結晶化が、冷却によっておよび／または炭酸化によって実施される、箇条 29 に記載の方法。

【0060】

箇条 31. 箇条 1～30 のいずれか一つに記載の、かつ少なくとも 10 ppm、有利には少なくとも 20 ppm の添加物を含む方法によって得られるアルカリ金属重炭酸塩粒子。 20

【0061】

添加物は、少なくとも 1 ppm、有利には少なくとも 5 ppm、より有利には少なくとも 10 ppm の溶液中の濃度で、一般に、本発明において使用される。

【0062】

ppm (百万あたりの部) 単位での量は、重量で表され、結晶化が回分（不連続）プロセスで達成される場合には溶液中へ導入される添加物の量に相当するか、または結晶化が連続的に実施される場合には結晶化装置へ供給される溶液に対して導入される添加物の割合に相当する。それらは、溶液の 1 kg 当たりの添加物の活性物質の mg に相当する。 30

【0063】

低い濃度のこれらの添加物が、得られる重炭酸塩粒子に注目に値する影響を及ぼすのに十分である。しかし、高すぎる濃度の添加物は、アルカリ金属重炭酸塩の純度に悪影響を及ぼす。本発明においては添加物は、最大 200 ppm の、有利には最大 100 ppm の、より有利には最大 70 ppm の、なお一層より有利には最大 50 ppm の濃度で存在する。 30

【0064】

溶液中の約（すなわち、± 10 %）10 ppm、または 20 ppm、または 50 ppm の量の添加物が特に有利である。

【0065】

しかし、添加物の量は、パラメータ、例えば BD、または特に 125 μm でのもしくは 250 μm での、粒度分布篩オーバーサイズのパラメータの所望の値に適合させるために調節されてもよい。 40

【0066】

アルカリ金属炭酸塩および／または重炭酸塩の溶液は好ましくは、1～30 重量 % のアルカリ金属炭酸塩を含むおよび／または 1～18 重量 % のアルカリ金属重炭酸塩を含む水溶液である。

【0067】

本発明による粒子の結晶化は、アルカリ金属重炭酸塩の結晶の種晶添加ありまたは種晶添加なしで行われてもよい。

【0068】

本発明による好ましい実施形態では、溶液は種晶を添加される。種晶添加ありの回分結晶化の場合には、約 0.1～10 % の種晶添加の量の重炭酸塩結晶が、本発明による重炭 50

酸塩粒子の結晶化の開始前に導入される。連続的に実施される結晶化の場合には、結晶化装置での生産を遂行する重炭酸塩結晶の懸濁密度がそれ自体種晶添加を構成する。この場合には、結晶化母液中の粒子の懸濁液の重量に対するアルカリ金属重炭酸塩粒子の懸濁密度は一般に、0.1～25重量%である。

【0069】

本発明による第1実施形態では、アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化は、溶液を冷却することによって実施される。

【0070】

本発明による第2実施形態では、アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化は、二酸化炭素での溶液の炭酸化によって実施される。

10

【0071】

本発明による第3実施形態では、アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化は、少なくともある割合の溶液の蒸発によって実施される。

【0072】

上述の3つの実施形態のそれぞれは、本発明では組み合わせられてもよい。特に、本発明による第4実施形態では、アルカリ金属重炭酸塩粒子の結晶化は、溶液の相伴う冷却および炭酸化によって；または溶液の相伴う冷却および炭酸化および蒸発によって実施される。結晶化が、二酸化炭素を含むガスでの炭酸化によって達成される場合には、ガスの注入は、結晶化する粒子の懸濁液の温度で溶液の溶媒によって飽和されていなくてもよい。この場合には、ガスの注入には、溶液の溶媒の部分蒸発が伴う。これはまた、溶液の冷却をもたらす。

20

【0073】

上の実施形態のそれぞれにおいて、少なくとも2つの液体および気相が結晶化による粒子の製造中に存在する場合、連続相が液相である場合、および気相が液相中の分散相である場合が本発明では好ましい。

【0074】

上の実施形態のそれぞれにおいて、溶液の炭酸化がある場合には、二酸化炭素での溶液の炭酸化は、乾燥ガスを基準として10～100容積%のCO₂、有利には乾燥ガスを基準として少なくとも20容積%のCO₂、より有利には乾燥ガスを基準として少なくとも30容積%のCO₂、なお一層より有利には乾燥ガスを基準として少なくとも35容積%のCO₂を一般に含むガスで実施される。

30

【0075】

本発明においては、結晶化によるアルカリ金属重炭酸塩粒子の製造は一般に、20～95の温度で実施される。温度が少なくとも30であることが有利である。温度が最大90であることがまた有利である。

【0076】

アルカリ金属重炭酸塩粒子の嵩密度は、次の手順によって測定される：粒子を、平滑スチールの水平シートからなる封かん具によって底部で密閉された切頂形状の平滑スチールホッパー（上面直径53mm、底部直径21mm、高さ58mm）に入れる。次にホッパーの底部を、封かん具を取り除くことによって開け、粒子を、封かん具の下方5cm未満に（そのトップが）位置する50cm³シリンダー（内径37mm、高さ46mm）に集める。次に、シリンダーの上方に突出する過剰の粒子を、粉末を抑えつけることなく、平らにし、全体シリンダーが縁まで粉末で満たされていることをチェックし、50cm³中に含有される粉末の重量を量り、粉末の（「フリー」）嵩密度を、kg/リットルまたはkg/m³で表される、50cm³の容積について言及される粉末の見掛け重量として表す。

40

【0077】

以下の実施例は、本発明のある種の実施形態を例示するために示される。それらはどんな場合でも限定的なものではない。

【実施例】

50

【0078】

実施例1 - 冷却による重炭酸ナトリウム粒子の結晶化 - フリー嵩密度の制御

用いられる装置：350回転／分で磁気棒によって攪拌される、500-m1の二重ジヤケットビーカー。Buechne r フィルターおよび実験室真空ポンプ。

【0079】

操作条件：

当初水溶液 濃度		種晶添加		攪拌速度
必要な [NaHCO ₃] g/kg	必要な [Na ₂ CO ₃] g/kg	タイプ	量	
		-	g	回転/分
117	70	BICAR 200-250μm	1	350

表1-試験の操作条件

【0080】

種晶として使用される「BICAR」は、200～250 μm間で篩にかけられたSOLVAY社製の、Pharmaceutical品質の銘柄「BICAR（登録商標）Code x」の重炭酸ナトリウムである。

【0081】

温度			30°Cでの 熟成時間
当初	低下の速度	最終	
°C	°C/h	°C	分
70	40	30	30

表2-試験の操作条件(続き)

【0082】

冷却による結晶化の工程の終わりに、重炭酸塩粒子の懸濁液をBuechne r 上で濾過し、重炭酸ナトリウムで飽和した50m1のエタノールで洗浄して、結晶化母液のほとんどを除去する。粒子を次に一晩オープンエア中で乾燥させる。乾燥による塊を、軽い手動圧でのゴム栓を使ってステンレス鋼板上で壊してバラバラにし、得られた粉末を次に500 μmで篩にかける。

【0083】

10

20

30

添加物なしの参考試験の結果

試験	添加物	BD g/L
12-2	添加物なし	403
12-3	添加物なし	422
12-4	添加物なし	425
12-5	添加物なし	423
12-6	添加物なし	452
22-1	添加物なし	436
22-2	添加物なし	426
22-3	添加物なし	439
22-4	添加物なし	412
22-5	添加物なし	420
22-6	添加物なし	443
平均BD		427
標準偏差		14
CV		3%

表3-添加物なしの粒子粉末のBD

10

20

【0084】

次表(表4.a)は、BDが参考試験の平均BD+3標準偏差よりも大きい(すなわち、470kg/m³超である)添加物だけを示す。さらに、比BD添加物/BD参考は、添加物なしで結晶化させられた重炭酸ナトリウムの平均BD(すなわち、427kg/m³)で割られた添加物の存在下で結晶化させられた重炭酸ナトリウムのBDの比である。

【0085】

試験	添加物	[添加物]	BD	BD添加物 /BD参考
		mg/kg	g/L	-
13-3	ベタイン	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	ポリビニルホン酸	20	489	1.1

30

【0086】

19-5	ポリアクリル酸ナトリウム	20	492	1.2
16-1	アルギニン酸	20	498	1.2
13-4	カルボキシメチルセルロース	20	501	1.2
15-6	ポリビニルホン酸	20	502	1.2
19-2	ポリアクリル酸ナトリウム	20	504	1.2
27-2	Soprophor CY/8	20	506	1.2
16-3	アルギニン酸	20	513	1.2
19-1	大豆レシチン	20	525	1.2
37-5	Rhodacal BX-78	20	529	1.2
37-2	Rhodacal BX-78	20	532	1.2
40-2	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	539	1.3
26-5	Geropon SDS	20	542	1.3
37-4	Rhodacal 330	20	552	1.3
19-3	大豆レシチン	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	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	574	1.3
37-6	Rhodacal 330	20	575	1.3
40-6	Rhodacal BX-78	50	576	1.3
42-6	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	577	1.4
42-5	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	578	1.4
19-6	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	587	1.4
40-1	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	592	1.4
35-5	Rhodacal DSB	50	596	1.4
42-1	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	598	1.4
19-4	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	600	1.4
40-3	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	603	1.4
26-4	Geropon T/77	20	609	1.4

10

20

30

表4.a-添加物ありの粒子粉末のBDおよび添加物ありなしの比較

【 0 0 8 7 】

試験	添加物	[添加物]	BD	BD添加物 /BD参考
		mg/kg	g/L	-
42-4	ナトリウムヘキサメタホスフェート	20	624	1.5
18-2	ポリビニルホン酸	50	640	1.5
41-4	Rhodacal 330	50	640	1.5
26-6	Geropon T/77	20	644	1.5
18-5	ポリビニルホン酸	50	646	1.5
41-6	Rhodacal 330	50	664	1.6
21-4	ポリビニルホン酸	50	666	1.6
18-1	ドデシル硫酸ナトリウム	10	686	1.6
21-6	ポリビニルホン酸	50	692	1.6
18-4	ドデシル硫酸ナトリウム	50	722	1.7
14-4	ドデシル硫酸ナトリウム	20	759	1.8
18-3	ドデシル硫酸ナトリウム	10	765	1.8
18-6	ドデシル硫酸ナトリウム	50	810	1.9
14-6	ドデシル硫酸ナトリウム	20	839	2.0

表4.a(続き)-添加物ありの粒子粉末のBDおよび添加物ありなしの比較

10

【0088】

BD (kg/m ³) - ポリアクリル酸ナトリウムの分子量および 添加される添加物の量の関数				
Naポリアクリレートの 分子量 (g/モル)	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

表4.b-異なる分子量(平均分子量)のポリアクリレート型の添加物ありで得られた
粒子粉末のBD(kg/m³)

30

【0089】

備考:

- 10 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :
ドデシル硫酸ナトリウムを使用すると $600 < BD < 700 \text{ kg/m}^3$ (係数 1.4) 40
~ 2.0)
- 20 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :
• $470 < BD < 600 \text{ kg/m}^3$:
ベタイン
Mirataine CBS
Rhodacal DSB
ポリビニルホン酸
平均分子量 8000 g / モル以上のポリアクリル酸ナトリウム
アルギン酸
カルボキシメチルセルロース

50

S o p r o p h o r C Y / 8
 R h o d a c a l B X - 7 8
 ナトリウムヘキサメタホスフェート
 G e r o p o n S D S
 R h o d a c a l 3 3 0
 大豆レシチン
 G e r o p o n T / 7 7
 • $6 0 0 < B D < 7 0 0 \text{ kg / m}^3$:
 G e r o p o n T / 7 7
 ナトリウムヘキサメタホスフェート。
 • $B D > 7 0 0 \text{ kg / m}^3$:
 ドデシル硫酸ナトリウム。

【0090】

- 50 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :
 - R h o d a c a l D S B 、 R h o d a c a l B X - 7 8 を使用すると $4 7 0 < B D < 6 0 0 \text{ kg / m}^3$
 - 少なくとも 8 0 0 0 g / モルの平均分子量のポリアクリル酸ナトリウムを使用すると $6 3 0 < B D < 8 9 8 \text{ kg / m}^3$
 - ポリビニルホン酸、 R h o d a c a l 3 3 0 を使用すると $6 0 0 < B D < 7 0 0 \text{ kg / m}^3$
 - ドデシル硫酸ナトリウムを使用すると $B D > 7 0 0 \text{ kg / m}^3$ 。

【0091】

次表 (表4.c) は、 BD が参考試験の平均 BD マイナス 1.4 標準偏差 (すなわち、 4 0 7 g / L 以下) よりも下である添加物だけを示す。

【0092】

試験	添加物	[添加物]	BD	BD添加物/ BD参考
		mg/kg	g/L	-
	Lubrophos LB/400-E	20	404	0.95
	Rhodafac RM 510	20	407	0.95
	ニトリルトリー (メタン- ホスホン) 酸	20	380	0.89
	エチドロン酸	20	369	0.86

表4.c-添加物(有機ホスフェートおよびホスホネート)ありの粒子粉末のBD
ならびに添加物ありなしの比較

【0093】

有機ホスフェートおよびホスホネートについてのコメント :

- 20 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :
 - 有機ホスフェートまたはホスホネートを使用すると $3 6 9 < B D < 4 0 7 \text{ kg / m}^3$ (係数 0.86 ~ 0.95) ; すなわち、参考 BD と比べて BD の 5 ~ 14 % だけ低下。

【0094】

実施例 2 - 冷却による重炭酸ナトリウム粒子の結晶化 - 篩オーバーサイズの制御
装置および操作条件 : 実施例 1 でと同じ (とりわけ表 1 および 2 を参照されたい)。

【0095】

添加物なしの参考試験の結果 :

【0096】

試験	添加物	画分 <125μm (重量%)	125<F<250μm (重量%)	F>250μm (重量%)
12-1	添加物なし	21	64	14
12-2	添加物なし	22	62	16
12-3	添加物なし	28	61	11
12-4	添加物なし	23	53	24
12-5	添加物なし	27	62	11
12-6	添加物なし	31	58	11
22-1	添加物なし	26	57	17
22-2	添加物なし	25	59	16
22-3	添加物なし	32	55	12
22-4	添加物なし	18	60	22
22-5	添加物なし	29	59	13
	平均	26	59	15
	標準偏差	4	3	5
	変動係数	17%	5%	31%

表5-添加物なしの参考試験の結果-粒子粉末についての振動篩でのオーバーサイズ*

10

20

【0097】

添加物ありの試験の結果：

次表(表6)は、125μmでのアンダーサイズが38重量%よりも大きい(添加物なしの参考試験の平均値+3標準偏差超である)添加物だけを示す。さらに、比F添加物/F参考は、添加物なしで結晶化させられた重炭酸ナトリウムの125μmでの重量による平均アンダーサイズ画分(すなわち、26重量%)で割られた添加物の存在下で結晶化させられた重炭酸ナトリウムの125μmでの重量によるアンダーサイズ画分の比である。

【0098】

30

試験	添加物	[添加物]	F<125μm	F添加物/F参考
		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	ドデシル硫酸ナトリウム	20	53	2.0
27-6	Repel-O-TEX SF2	20	53	2.0
18-3	ドデシル硫酸ナトリウム	10	50	1.9
14-4	ドデシル硫酸ナトリウム	20	48	1.9
21-5	マグネシウム	20	47	1.8
41-4	Rhodacal 330	50	46	1.8
18-4	ドデシル硫酸ナトリウム	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	ドデシル硫酸ナトリウム	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

表6-添加物ありの試験の結果-粒子粉末についての振動篩でのアンダーサイズ

【0099】

次表(表7)は、250μmでのオーバーサイズが添加物なしの参考試験の重炭酸ナトリウムの250μmでの平均オーバーサイズ+3標準偏差(30重量%)よりも大きい添加物だけを示す。さらに、比F添加物/F参考は、添加物なしで結晶化させられた重炭酸ナトリウムの250μmでの重量による平均アンダーサイズ画分(すなわち、15重量%)で割られた添加物の存在下で結晶化させられた重炭酸ナトリウムの250μmでの重量によるオーバーサイズ画分の比である。

【0100】

10

20

30

試験	添加物	[添加物]	F>250μm	F添加物/F参考
		mg/kg		
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	ポリアクリル酸ナトリウム	20	58	3.8
19-5	ポリアクリル酸ナトリウム	20	56	3.7
42-6	HMP	20	54	3.6
42-5	HMP	20	53	3.6
15-5	ヘキサメチレンジアミン	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	ポリビニスルホン酸	20	51	3.4
40-3	HMP	20	47	3.2

表7.a-添加物ありの試験の結果-粒子粉末についての振動篩でのオーバーサイズ

10

【0101】

次表(表7.b)は、1800～1,250,000 g/molの異なる平均分子量の、かつ様々な添加量: 10、20、30、50 ppmのポリアクリル酸ナトリウムで得られた具体的な結果を示す。

【0102】

F>250μm(重量%) - ポリアクリル酸ナトリウムの分子量のおよび添加される添加物の量の関数

平均分子量 Naポリアクリレート (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

表7.b-異なる平均分子量のポリアクリル酸ナトリウム型の添加物を使った試験の結果-粒子粉末についての振動篩でのオーバーサイズ(重量%単位でのF>250μm)

30

【0103】

次表(表8)は、125～250 μmの粒子の画分が添加物なしの参考試験の平均画分125～250 μm + 3標準偏差(すなわち、68重量%)よりも大きい添加物だけを示す。さらに、比F添加物/F参考は、添加物なしで結晶化させられた重炭酸ナトリウムの重量による平均125～250 μm画分(すなわち、59重量%)で割られた添加物の存在下で結晶化させられた重炭酸ナトリウムの重量による125～250 μm画分の比である。

【0104】

40

試験	添加物	[添加物]	125<F<250μm	F添加物/F参考
		mg/kg	重量%	-
18-5	ポリビニルホン酸	50	76	1.3
21-4	ポリビニルホン酸	50	72	1.2
18-2	ポリビニルホン酸	50	70	1.2

表8-添加物ありの試験の結果-粒子粉末についての振動篩でのオーバーサイズ

10

【0105】

備考:

- 10 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :

- 以下の添加物を使った微粒子の製造:
ドデシル硫酸ナトリウム

- 20 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :

- 以下の添加物を使った微粒子 (F < 125 μm) の製造:

Lubrophos LB / 400 - E

Rhodacal 330

Rhodafac RM 510

ドデシル硫酸ナトリウム

Repel - O - TEX SF2

マグネシウム

Rhodasurf ON / 870 - E

Igepal CA 630

Antarox L - 62

Jaguar HP105

- 以下の添加物を使った粗い粒子 (F > 250 μm) の製造:

ナトリウムヘキサメタホスフェート

ポリアクリル酸ナトリウム

ヘキサメチレンジアミン

ポリビニルホン酸

ポリアクリル酸ナトリウムについては、粗い粒子の製造のためにポリアクリル酸のホモポリマーに対して制限的な平均分子量が存在することを表7 . b から理解することができる。実際に、8000 g / モルから出発すると、250 μmよりも上の粒度分布画分 (F > 250 μm) は試験された添加物の濃度でほぼ一定であることが分かる。

- 50 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :

- 以下の添加物を使った微粒子 (F < 125 μm) の製造:

Rhodacal 330

Lubrophos LB / 400 - E

ドデシル硫酸ナトリウム

- 小さくなった粒度分布広がりの Bicarb の製造:

ポリビニルホン酸

- 20 ppmの添加物について (ppm = mg 活性物質 / kg 当初液体) :

Lubrophos LB / 400 - E

Rhodafac RM 510

などの有機ホスフェートが125 μm 篩を通過する微粒子の数を著しく増加させることを理解することができる。

【0106】

実施例3 - 炭酸化による重炭酸ナトリウム粒子の結晶化

20

30

40

50

本実施例は、添加物ありおよびなしの重炭酸ナトリウムの製造のための連続的炭酸化を例示する。

【0107】

操作条件 :

炭酸化での結晶化による重炭酸ナトリウム粒子の製造は、800回転/分（「a」と呼ぶ）または1070回転/分（「b」と呼ぶ）で攪拌される、5リットルの有効容量の密閉沈澱反応器で実施する。水溶液の1キログラム当たり100グラムの重炭酸ナトリウムおよび水溶液の1キログラム当たり130グラムの炭酸ナトリウムを含有する供給液を、1時間当たり3.3リットルの流量で攪拌反応器の中心に連続的に注入する。二酸化炭素を、攪拌機の下方に反応器の底部に置かれた有孔管によって1時間当たり750ノルマルリットルの流量で反応器へ注入する。重炭酸ナトリウム粒子から形成された懸濁液を、反応器で一定のレベルを維持するために1時間当たり3.3リットルの流量で反応器の底部で連続的に取り出す。炭酸化による結晶化用の反応器は、ガスカバー200～600ミリバール相対の相対圧下に置く。10

添加物は、添加物の量が結晶化させられる溶液の重量当たりの活性物質の重量として本明細書では表されるように水中1重量%の活性物質の溶液として調製する。添加物の溶液を、攪拌懸濁液の中心へ注入する。

ポリアクリル酸ナトリウムについては、使用される添加物の平均分子量は、5100g/モル（8000g/モルよりも下の）であった。20

連続条件の確立後に、ある割合の結晶の懸濁液を回収し、Buechnerフィルターおよび濾紙上で濾過する。濾過された溶液は、水溶液の1キログラム当たり約125グラムの重炭酸ナトリウムおよび水溶液の1キログラム65グラムの炭酸ナトリウムを含む。Buechner上で得られた重炭酸ナトリウム粒子を、250mlのエタノールで洗浄し、次に実施例1でと同じ方法で乾燥させる。このようにして得られた粒子の粉末を特性評価する。以下の測定を行う：20

- 125μmの篩でのアンダーサイズ：（重量%）
- 250μmの篩でのオーバーサイズ：（重量%）
- レーザー粒度分布（D10、D50、D90およびスパン）（μm）
- 嵩密度（BD）（kg/m³またはg/L）
- 溶解時間（秒）
- 傾き角（°）
- フロー試験（「Degussa」試験における管数）
- 摩耗指数（%単位でのAI）。

【0108】

溶解時間の測定手順 :

溶解時間（異なる試料間の比較の）は、25（±1）に維持される1リットルの脱塩水入りの攪拌ビーカー中に浸漬された電気伝導度測定セルを使って測定する。攪拌は、350回転/分の船用プロペラで実施する。10グラムの重炭酸ナトリウム粒子を溶液へ導入し、溶液でそれらは溶解し、溶液の伝導度の増加をもたらす。溶解時間は、溶液での伝導度の最終値の95%に達するのに要する時間に相当する。40

【0109】

傾き角の測定手順 :

得られた粉末の傾き角は、サイズ710μmの篩から50mmの直径および80mmの高さのシリンダー上へ落ちると粉末が形成する注ぎ円錐の形成後に測定する。円錐のトップに対して篩の高さは、2～3cmに維持されなければならない。傾き角SA（°）は、円錐上に残っている粉末の堆積の高さH（mm）の測定から計算する：

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

【0110】

フロー試験による流動性の測定手順 :

流動性の測定は、較正された直径のオリフィスを通して、円錐容器に含有される粉末の50

試料のフローを測定することからなる。125mmの高さおよびトップでの43.5mmの直径の、7つの円錐は、増加するフロー直径：2.4mm（管1）、4.9mm（管2）、8.0（管3）、9.8mm（管4）、12.3（管5）、15.2（管6）および18.1mm（管7）のオリフィスを有する。この試験は、それから出発して製品が流れることができる最小開口部（管1～7）を決定することができる。

【0111】

摩耗指数の持続時間の測定手順：

63μmでの摩耗指数は、研磨摩耗前後の63μmよりも下の粉末の重量の相対測定の差からなる。摩耗試験は、100グラムの粉末を、150mmの内径、22cmの内のり長さのステンレス鋼製の、かつ35mm幅の3つの翼を備えた回転ドラムに通すことからなる。ドラムは20分間40回転／分で回転する。

10

【0112】

備考：

次表（表9.aおよび9.b）は、得られた結果を示す：800回転／分の攪拌速度で実施される（a）と呼ぶ添加物または1070回転／分で実施される（b）と呼ぶ添加物ありの試験を、添加物なしのそれぞれの参考試験と比較しなければならない：

- 800回転／分での試験1（a）
- 1070回転／分での試験2（b）

【0113】

さらに、添加物なしの試験：1（a）および1（b）ならびに試験6（a）（500ppmでのポリアクリル酸ナトリウム）で得られた重炭酸ナトリウム粒子に関する比表面積（BET表面積）の測定は、次の値：

20

- 試験1（a）および試験2（b）（添加物なし）：0.05～0.15m²/gのBET
- 試験6（a）（500ppmでのポリアクリル酸ナトリウム）：1.4m²/gを与える。

【0114】

とりわけ炭酸化において、下記が指摘されるべきである：

- 5、10、50および500ppmで添加されるポリアクリレート（平均分子量：5100g/mol）、ならびに50ppmでのナトリウムヘキサメタホスフェートは、重炭酸塩粒子の粒度分布およびBDを低くする。傾き角は増加する。溶解時間は、500ppmでのポリアクリレートの大きい添加 - 試験6（a）がない限り減少し、試験6（a）では溶解時間は増加する。

30

- ホスフェート：50ppmでのナトリウムヘキサメタホスフェートは、重炭酸塩粒子の粒度分布およびBDを低くする。

- 500ppmでの硫酸ナトリウムは、粒子の粒度分布を増加させ、BDを増加させる。

- 10、20および50ppmでのアルギン酸などの多糖類ならびに20ppmでのカルボキシメチルセルロース（試験9～12）は、粒子の粒度分布を増加させ、スパンを減少させ、概してBDを増加させ、溶解時間を増加させる。摩耗指数は、摩耗試験中に生成した微粒子<63μmの減少とともに改善される。光学顕微鏡で撮られた、重炭酸ナトリウム粒子の写真は、多糖類の存在下（図2：50ppmでのアルギン酸ありの試験 - 試験11（b））ではよりコンパクトな、平行六面体形状を示すのに対して、添加物なしの重炭酸塩粒子は、より伸びた、針のような形状のものである（図1）。

40

- 10、20および50ppmでのベタイン（第四級アミン）は、重炭酸ナトリウム粒子の粒度分布を増加させ、スパンを減少させ、溶解時間を増加させ、摩耗指数を増加させる。

【0115】

参照により本明細書に援用される特許の、特許出願のおよび刊行物の開示が、用語の理解においてそれを不明瞭にする矛盾を生じるであろう場合には、本記載明細書が優先する

50

【0116】

試験	添加物	添加物 (mg/kg)	攪拌速度 (回転/分)	画分<125μm (% w/w)	画分>250μm (% w/w)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	スパン
1(a)	添加物なし (参考 a)	-	800	7	63	138	290	504	1.26
2(b)	添加物なし (参考 b)	-	1070	24	33	75	197	329	1.29
3(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	5	800	12	62	114	301	357	1.50
4(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	10	800	23	47	70	237	433	1.53
5(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	50	800	18	54	5	35	129	3.52
6(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	500	800	18	64	3	43	563	12.93
7(a)	ナトリウムヘキサメタホスフェート	50	800	17	63	9	53	133	2.36
8(b)	硫酸ナトリウム	500	1070	13	33	113	207	320	1.00
9(b)	アルギニン酸	10	1070	13	41	111	224	339	1.02
10(a)	アルギニン酸	20	800	8	62	131	283	464	1.18
11(b)	アルギニン酸	50	1070	10	33	126	215	328	0.94
12(a)	カルボキシメチルセルロース	20	800	5	76	159	350	564	1.16
13(b)	大豆レシチン	20	1070	22	7	90	180	246	0.86
14(b)	ベタイン	10	1070	8	67	137	300	477	1.13
15(b)	ベタイン	20	1070	10	39	124	227	309	0.82
16(b)	ベタイン	50	1070	7	60	137	274	416	1.02

【0117】

表9.a-実施例3-炭酸化試験の結果
(得られた重炭酸ナトリウム粒子のF<125μm、F>250μm、D10、D50、D90、およびスパン)

試験	添加物	添加物 (mg/kg)	攪拌速度 (回転/分)	BD (kg/m ³)	溶解時間 (秒)	傾き角 (°)	流動性 フロー (管数)	63μmでの 摩耗指數 (%)
1(a)	添加物なし (参考 a)	-	800	908	33	34	2	0.13
2(b)	添加物なし (参考 b)	-	1070	732	22	41	2	0.95
3(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	5	800	796	35	40	2	1.45
4(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	10	800	511	19	41	5	1.68
5(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	50	800	324	17	63	8	0.97
6(a)	ポリアクリル酸ナトリウム	500	800	415	43	57	-	-
7(a)	ナトリウムヘキサメタホスフェート	50	800	337	14	65	-	2.05
8(b)	硫酸ナトリウム	500	1070	851	26	37	1	0.76
9(b)	アルギニン酸	10	1070	961	31	37	1	0.91
10(a)	アルギニン酸	20	800	724	34	39	2	-
11(b)	アルギニン酸	50	1070	990	30	36	1	0.51
12(a)	カルボキシメチルセルロース	20	800	585	36	41	3	-
13(b)	大豆レシチン	20	1070	871	26	39	1	0.75
14(b)	ベタイン	10	1070	717	28	39	2	1.47
15(b)	ベタイン	20	1070	773	25	39	1	0.96
16(b)	ベタイン	50	1070	736	26	39	2	1.03

表9.b-実施例3-炭酸化試験の結果(続き)
(BD、溶解時間、傾き角、フローの流動性、摩耗指數)

【図1】

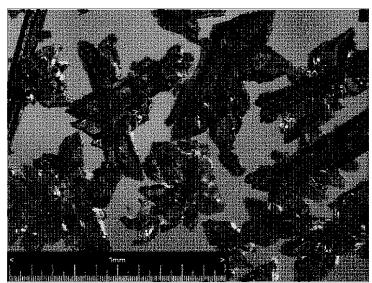


Fig.1

【図2】



Fig.2

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第03981686(US, A)
国際公開第2004/094313(WO, A1)
国際公開第2007/108236(WO, A1)
国際公開第2013/124652(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01D 1/00 - 17/00