

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6944746号
(P6944746)

(45) 発行日 令和3年10月6日(2021.10.6)

(24) 登録日 令和3年9月15日(2021.9.15)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 51/43	(2006.01)	C07C 51/43
C07C 57/15	(2006.01)	C07C 57/15
C07C 55/10	(2006.01)	C07C 55/10

請求項の数 16 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2017-118805 (P2017-118805)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成29年6月16日(2017.6.16)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(65) 公開番号	特開2018-43972 (P2018-43972A)	(72) 発明者	野場 将宏 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
(43) 公開日	平成30年3月22日(2018.3.22)	(72) 発明者	入江 裕 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
審査請求日	令和2年4月6日(2020.4.6)	(72) 発明者	小船井 謙 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2016-176416 (P2016-176416)		
(32) 優先日	平成28年9月9日(2016.9.9)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジカルボン酸結晶及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(a1)HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶をpH調整による析出及び冷却による析出から選ばれる1以上 の方法で析出させる工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法であって、pH調整による結晶の析出を行う時のpHが0.5以上9以下であり、冷却による結晶の析出が炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液を昇温してから行われ、昇温温度から冷却温度に至るまでに要した時間から算出される平均冷却速度が0.05 / min ~ 2.0 / min であり、炭素数4のジカルボン酸がフマル酸である、製造方法。

【請求項 2】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(a1)HLBが10以下であり、ポリオキシエチレン鎖中のエチレンオキサイド付加モル数が平均値で30以下であるポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶をpH調整による析出及び冷却による析出から選ばれる1以上 の方法で析出させる工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法であって、炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中

10

20

の炭素数4のジカルボン酸の含有量に対する非イオン性界面活性剤の含有量の質量比が0.001~0.5であり、pH調整による結晶の析出を行う時のpHが0.5以上9以下であり、冷却による結晶の析出が炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液を昇温してから行われ、昇温温度から冷却温度に至るまでに要した時間から算出される平均冷却速度が0.05 / min ~ 20 / minである、製造方法。

【請求項3】

(a1)がポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】

(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤がソルビタン脂肪酸エステル及びアルキルグルコシドから選ばれる少なくとも1種である請求項1~3のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項5】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の非イオン性界面活性剤の含有量が0.001~5質量%である請求項1~4のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項6】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩が、石化原料由来の化学合成により得られた炭素数4のジカルボン酸又はその塩である請求項1~5のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項7】

炭素数4のジカルボン酸がコハク酸である請求項2~6のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項8】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(b1)非イオン性高分子、(b2)カチオン性高分子、及び(b3)両性高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶をpH調整による析出及び冷却による析出から選ばれる1以上の方法で析出させる工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法であって、(b1)非イオン性高分子がデンプン系高分子、セルロース系高分子及びビニル系高分子から選ばれる少なくとも1種であり、(b3)両性高分子がメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン-メタクリル酸共重合体、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン-メタクリル酸ステアリル共重合体、メタクリル酸エチルベタイン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸ジアルキルアミノエステル重合体、アリルアミン-マレイン酸共重合体、アミノエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、ビニルピリジン-マレイン酸共重合体、メチルアミノエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ビニルピリジン-イタコン酸共重合体及びメチルアリルアミン-イタコン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種であり、pH調整による結晶の析出を行う時のpHが0.5以上9以下であり、冷却による結晶の析出が炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液を昇温してから行われ、昇温温度から冷却温度に至るまでに要した時間から算出される平均冷却速度が0.05 / min ~ 20 / minである、製造方法。

【請求項9】

(b1)非イオン性高分子がビニル基を有するモノマーを重合させたもの、及び/又は、ヒドロキシアルキルセルロースである請求項8記載の製造方法。

【請求項10】

(b1)非イオン性高分子がポリビニルアルコール及び/又はヒドロキシエチルセルロースである請求項8又は9記載の製造方法。

【請求項11】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の高分子の濃度が0.001~5質量%である請求項8~10のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項12】

10

20

30

40

50

炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の炭素数4のジカルボン酸の含有量に対する高分子の含有量の質量比が0.001~0.5である請求項8~11のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項13】

炭素数4のジカルボン酸又はその塩が、石化原料由来の化学合成により得られた炭素数4のジカルボン酸又はその塩である請求項8~12のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項14】

pH調整による結晶の析出に用いられる酸の添加速度が0.1mmol-酸/L/min~10mmol-酸/L/minである請求項1~13のいずれか1項記載の製造方法。

10

【請求項15】

結晶の析出を周速0.2m/s~10m/sで攪拌しながら行う請求項1~14のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項16】

炭素数4のジカルボン酸がフマル酸又はコハク酸である請求項8~15のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジカルボン酸結晶、更には炭素数4のジカルボン酸結晶及びその製造方法に関する。 20

【背景技術】

【0002】

炭素数4のジカルボン酸（以下、「C4ジカルボン酸」ともいう）は、樹脂原料や食品添加物等として利用される他、入浴剤の原料としても用いられる。入浴剤においてC4ジカルボン酸は主に酸剤として用いられ、入浴剤組成に占める割合は高い。

近年、入浴による保湿効果や温浴効果を高めるために入浴剤に油剤を配合することが一般的になっている。しかし、粒状や錠剤型の入浴剤には油剤を安定に配合することは難しく、その配合量は少ないのが実状である。

【0003】

30

C4ジカルボン酸は、工業的には石化原料由来の化学合成又は微生物発酵により製造され、通常、結晶として精製される。C4ジカルボン酸の晶析操作は、主にC4ジカルボン酸結晶の精製度の向上、粒径制御を目的として検討されている。例えば、円筒形羽根車、晶析装置の壁及び回転可能な羽根車軸を含む晶析装置を用いて、界面活性剤、緩衝塩類、酸性塩類、又はそれらの混合物からなる群から選択された、少なくともひとつの添加剤の存在下でジカルボン酸類を結晶化させて高純度で大きな結晶を製造する方法が報告されている（特許文献1）。特許文献1で開示されている界面活性剤は、ポリソルベートのTween 20、ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル（括弧内の数字はエチレンオキサイド平均付加モル数を表す）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、ドデシルジメチルアンモニウムプロミド、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミンである。 40

また、アニオン性高分子電解質を0.05~200ppmの量で添加して、有機ジカルボン酸を含む溶液から易流動性で貯蔵可能なより大きなジカルボン酸結晶を製造する方法が報告されている（特許文献2）。

また、HLBの高い非イオン性界面活性剤を添加した発酵培地から、コハク酸を晶析する方法が報告されている（特許文献4）。

これら特許文献1、2及び4には、C4ジカルボン酸結晶の吸油性に関する言及はない。

【0004】

50

一方、C 4 ジカルボン酸の吸油性に関して、特許文献3には、発泡性入浴剤組成物に配合するフマル酸等の有機酸を粉碎すると有機酸の吸油能が増大することが開示されている。特許文献3では、液状の非イオン性界面活性剤を用いた有機酸の吸油能測定の結果、平均粒径 3 5 μm のフマル酸の吸油能は、平均粒径 1 4 0 μm のフマル酸の吸油能よりも高かったことが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 5】

【特許文献1】特表2003-505441号公報

10

【特許文献2】特表2001-511791号公報

【特許文献3】特開2012-158588号公報

【特許文献4】国際公開第2016/083749号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

しかしながら、実際に本発明者が特許文献3のように市販フマル酸を粉碎し、JIS K 5101-13-2(2004)に準拠してその吸油量を測定したところ 36.6 mL / 100 g であった（後記比較例6を参照）。市販のC 4 ジカルボン酸の吸油量は 25 ~ 30 mL / 100 g 程度であり（後記比較例1~5を参照）、粉碎C 4 ジカルボン酸の吸油量はこれを上回るもの、粉碎によっては十分な吸油量は得られなかった。

20

従って、本発明は、吸油量が高いC 4 ジカルボン酸結晶及びその製造方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究を行ったところ、界面活性剤と高分子のなかでも、所定の非イオン性界面活性剤、非イオン性高分子、カチオン性高分子及び両性高分子から選ばれる1種以上の存在下においてC 4 ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から晶析して得られるC 4 ジカルボン酸結晶が従来にはない高い吸油量を有することを見出した。

【0 0 0 8】

すなわち、本発明は、JIS K 5101-13-2(2004)に準拠して測定される吸油量が 40 mL / 100 g ~ 200 mL / 100 g である炭素数4のジカルボン酸結晶を提供するものである。

30

また、本発明は、炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(a1) HL B が 10 以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び (a2) HL B が 15 未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(b1) 非イオン性高分子、(b2) カチオン性高分子、及び(b3) 両性高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0 0 0 9】

本発明のC 4 ジカルボン酸結晶は、高い吸油量を有する。従って、本発明のC 4 ジカルボン酸結晶は油剤をより多く担持することができ、入浴剤等の原料として好適に利用することができる。また、本発明の方法によれば、C 4 ジカルボン酸結晶の吸油量を高めることができ、高い吸油量のC 4 ジカルボン酸結晶が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 0】

〔C 4 ジカルボン酸結晶〕

50

本発明のC4ジカルボン酸結晶は、JIS K 5101-13-2(2004)に準拠して測定される吸油量が40mL/100g~200mL/100gである。本発明におけるC4ジカルボン酸の例としては、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、オキサロ酢酸等が挙げられる。好ましくはフマル酸又はコハク酸であり、より好ましくはフマル酸である。また、炭素数4のジカルボン酸又はその塩は、アミノ酸残基を有さない炭素数4のジカルボン酸又はその塩であることが好ましい。

【0011】

JIS K 5101-13-2(2004)は、煮あまに油法による吸油量の測定法である。測定方法の詳細は実施例に記載した。本明細書においては、「JIS K 5101-13-2(2004)に準拠して測定される吸油量」を、単に「吸油量」ともいう。

本発明のC4ジカルボン酸結晶の吸油量は、40mL/100g~200mL/100gであるが、好ましくは50mL/100g~200mL/100g、より好ましくは60mL/100g~200mL/100g、更に好ましくは70mL/100g~200mL/100gである。

【0012】

(C4ジカルボン酸結晶の製造方法)

本発明のC4ジカルボン酸結晶は、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(a1)HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の存在下においてC4ジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む方法により製造することができる。

また、C4ジカルボン酸結晶は、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(b1)非イオン性高分子、(b2)カチオン性高分子、及び(b3)両性高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子の存在下においてC4ジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む方法により製造することができる。

本発明において、(a1)~(a2)の非イオン性界面活性剤は単独で用いてもよく、また複数を組み合わせて用いてもよい。また、(b1)~(b3)の高分子は単独で用いてもよく、また複数を組み合わせて用いてもよい。複数を組み合わせる場合は、(a1)~(a2)の非イオン性界面活性剤と(b1)~(b3)の高分子を組み合わせて用いてもよい。非イオン性界面活性剤と高分子は、C4ジカルボン酸結晶の析出時に存在していればよく、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液にこれらを添加するタイミングは特に制限されない。

【0013】

(C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液)

C4ジカルボン酸(フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、オキサロ酢酸等)又はその塩は、特に制限されず、ベンゼンやブタン等の石化原料由来の化学合成、又は微生物発酵により得ることができる。石化原料由来の化学合成の例としては、石化原料の接触気相酸化等により得た無水マレイン酸又はマレイン酸の異性化反応(フマル酸)、還元反応、水素化反応(コハク酸)、水和反応(リンゴ酸)、無水マレイン酸又はマレイン酸のエポキシ化反応により得られるエポキシ酒石酸の水和反応(酒石酸)等が挙げられる。

C4ジカルボン酸又はその塩を生成する微生物としては、リゾプス属菌等の糸状菌が挙げられる。微生物発酵によりC4ジカルボン酸又はその塩を得る場合、C4ジカルボン酸又はその塩を含む培養液からC4ジカルボン酸の結晶を析出してもよい。

【0014】

(非イオン性界面活性剤のHLB)

本発明において、HLBは親水性-親油性のバランス(Hydrophilic-Lipophilic Balance)を示す指標であり、小田・寺村らによる無機性値、有機性値から算出される数値である。

無機性値、有機性値から算出されるHLBは、具体的には $HLB = (\text{無機性値} / \text{有機性値})^{1/2}$

10

20

30

40

50

機性) × 10 により計算される。ここで、「無機性値」、「有機性値」のそれぞれについては、例えば、分子中の炭素原子1個について「有機性値」が20、同水酸基1個について「無機性値」が100といったように、各種原子又は官能基に応じた「無機性値」、「有機性値」が設定(例えば、甲田善生著、「有機概念図 - 基礎と応用 - 」11頁~17頁、三共出版 1984年発行 参照)されており、有機化合物中の全ての原子及び官能基の「無機性値」、「有機性値」を積算することによって、当該有機化合物のHLBが算出される。一般に非イオン性界面活性剤のHLBは1~20の数値となる。

尚、2種以上の非イオン性界面活性剤から構成される場合のHLBは、次式のように、各非イオン性界面活性剤のHLBをその配合質量比率に基づいて相加算平均したものである。

10

$$\text{混合HLB} = (\text{HLB}_X \times W_X) / \sum W_X$$

(式中、 HLB_X は、非イオン性界面活性剤XのHLBを示し、 W_X は、 HLB_X の値を有する非イオン性界面活性剤Xの質量(g)を示す。

【0015】

(非イオン性界面活性剤)

本発明で用いられる非イオン性界面活性剤は、(a1) HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び(a2) HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種である。

(a1) HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等が挙げられる。

20

これらの中で、高い吸油量のC4ジカルボン酸を晶析する観点から、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、及びポリオキシエチレン硬化ヒマシ油から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種である。

30

【0016】

また、ポリオキシエチレン鎖中のエチレンオキサイド付加モル数は平均値で示され、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上であり、また、好ましくは60以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは40以下、更により好ましくは30以下、更により好ましくは25以下、更により好ましくは20以下である。また、非イオン性界面活性剤の脂肪酸部分、アルキル部分及びアルケニル部分の炭素数は、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、また、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下である。

40

なお、「ポリオキシエチレン鎖を有する」とは、非イオン性界面活性剤の分子中にエチレンオキサイドが1モル以上付加された構造であることをいう。

【0017】

(a1) HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤のHLBは、高い吸油量のC4ジカルボン酸の結晶を製造する観点から、好ましくは1以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは5以上である。

【0018】

(a2) HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤の

50

種類としては、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ブチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等が挙げられる。これらの中で、高い吸油量のC4ジカルボン酸の結晶を製造する観点から、好ましくはソルビタン脂肪酸エステル及びアルキルグルコシドから選ばれる少なくとも1種である。

(a2) HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤のHLBは、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくは4以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、また、好ましくは13以下である。10

(a2) HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤のHLBは、好ましくは4以上、15未満、より好ましくは8以上、13以下、更に好ましくは10以上、13以下である。

非イオン性界面活性剤は、商業的に入手したものを使用することができる。

【0019】

(非イオン性界面活性剤の含有量)

C4ジカルボン酸の結晶を析出する時の非イオン性界面活性剤の濃度は、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中に、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、発泡等の工業的操作性、コストの観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。20

C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の非イオン性界面活性剤の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、5質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上、1.5質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、1質量%以下である。

【0020】

また、本発明において、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中のC4ジカルボン酸の含有量(C4ジカルボン酸の含有量とC4ジカルボン酸塩中のC4ジカルボン酸の含有量の和)に対する非イオン性界面活性剤の含有量の比(質量比)は、高い吸油量のC4ジカルボン酸結晶を製造する観点から、好ましくは0.001~0.5、より好ましくは0.002~0.3、更に好ましくは0.01~0.3である。30

【0021】

(高分子)

本発明で用いられる高分子は、(b1)非イオン性高分子、(b2)カチオン性高分子、及び(b3)両性高分子から選ばれる少なくとも1種である。これらの高分子は水溶性であることが好ましい。

【0022】

(b1) 非イオン性高分子としては、水溶性合成高分子、水溶性半合成高分子、水溶性天然高分子のいずれでも良い。非イオン性高分子としては、例えば、デンプン系高分子(例えば、カルボキシメチルデンプン、可溶性デンプン、メチルデンプン等)、セルロース系高分子(例えば、メチルセルロース、エチルセルロースといったアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースといったヒドロキシアルキルセルロース等)、ビニル系高分子(例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等)、ポリアルキレングリコール等が挙げられる。40

非イオン性高分子は、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくはビニル基を有するモノマーを重合させたビニル系高分子やヒドロキシアルキルセルロースであり、より好ましくはポリビニルアルコールやヒドロキシエチルセルロースである。

【0023】

(b2) カチオン性高分子としては、カチオン化セルロース、カチオン化澱粉、カチオン化グーガム、ポリエチレンイミン系重合体、ジアンジアミド系高分子、ジアリルアミン系重合体等が挙げられる。

カチオン性高分子は、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくはカチオン化セルロースである。

【0024】

(b3) 両性高分子としては、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン - メタクリル酸共重合体、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン - メタクリル酸ステアリル共重合体、メタクリル酸エチルベタイン - アクリル酸共重合体、スチレン - アクリル酸 - アクリル酸ジアルキルアミノエステル重合体、アリルアミン - マレイン酸共重合体、アミノエチルメタクリレート - メタクリル酸共重合体、ビニルピリジン - マレイン酸共重合体、メチルアミノエチルメタクリレート - アクリル酸共重合体、ビニルピリジン - イタコン酸共重合体、メチルアリルアミン - イタコン酸共重合体等が挙げられる。

両性高分子は、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくはメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン - メタクリル酸ステアリル共重合体である。

【0025】

(高分子の分子量)

高分子の重量平均分子量は、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは30,000以上であり、また、C4ジカルボン酸結晶懸濁液のろ過性、ろ過後のケークの含水率の観点から、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,000,000以下、更に好ましくは500,000以下である。

高分子の重量平均分子量は、好ましくは3,000以上、2,000,000以下、より好ましくは10,000以上、1,000,000以下、更に好ましくは30,000以上、500,000以下である。高分子の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定することができる。

【0026】

(高分子の含有量)

C4ジカルボン酸の結晶を析出する時の高分子の濃度は、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中に、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、工業的生産性、コストの観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である。

C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の高分子の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、5質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上、1.5質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、1質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、0.5質量%以下である。

また、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中のC4ジカルボン酸の含有量(C4ジカルボン酸の含有量とC4ジカルボン酸塩をC4ジカルボン酸に換算したときの含有量の和)に対する高分子の含有量の質量比は、高い吸油量のジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくは0.001~0.5、より好ましくは0.002~0.3である。

【0027】

(非イオン性界面活性剤及び高分子の含有量)

本発明において、(a1)~(a2)の非イオン性界面活性剤と(b1)~(b3)の高分子を組み合わせて用いる場合は、その合計含有量がC4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中に、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、発泡等の工業的操業性、コストの観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

10

20

30

40

50

C 4 ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の(a1)～(a2)の非イオン性界面活性剤と(b1)～(b3)の高分子の合計含有量は、好ましくは0.001質量%以上、10質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上、3質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、2質量%以下である。

【0028】

(C 4 ジカルボン酸結晶を析出させる方法)

C 4 ジカルボン酸結晶を析出させる方法は、特に制限されず、pH調整による析出方法、冷却による析出方法、濃縮による析出方法、反応による析出方法等の操作により行うことができる。

【0029】

(晶析装置)

C 4 ジカルボン酸結晶の析出は、攪拌翼を有する反応槽を用いて、攪拌しながら行うことが好ましい。攪拌翼は、いずれの形状でもかまわないが、特に結晶の混合を良好にするため、パドル翼、タービン翼、プロペラ翼、アンカー翼、大翼径パドル翼、マックスブレンド翼であることが好ましい。

攪拌の周速は、高い吸油量のC 4 ジカルボン酸を均一に晶析させる観点から、好ましくは0.2m/s以上、より好ましくは0.3m/s以上、更に好ましくは0.5m/s以上であり、また、高い吸油量のC 4 ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくは10m/s以下、より好ましくは5m/s以下、更に好ましくは3m/s以下である。

攪拌の周速は、好ましくは0.2m/s以上、10m/s以下、より好ましくは0.3m/s以上、5m/s以下、更に好ましくは0.5m/s以上、3m/s以下である。

【0030】

(pH調整による析出方法)

pH調整による析出方法は、酸を添加することによりC 4 ジカルボン酸塩からC 4 ジカルボン酸を遊離させ、C 4 ジカルボン酸の濃度を溶解度以上に高めることにより、C 4 ジカルボン酸を晶析することができる。

pH調整に用いる酸は、C 4 ジカルボン酸よりpKaが小さい酸であれば特に制限なく用いることができ、特に無機酸が好ましい。無機酸として、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。好ましくは、硫酸、塩酸である。

析出を行う時のpHは、C 4 ジカルボン酸の回収率の観点から、晶析開始時のpHが9以下、好ましくは6以下に調整するのが好ましく、酸添加により好ましくは2.5以下に調整する。また、反応槽等の腐食性の観点から、pH0.5以上が好ましい。

結晶の析出を行う時のpHは、好ましくは0.5以上、9以下、より好ましくは0.5以上、6以下、更に好ましくは0.5以上、2.5以下である。

【0031】

酸の添加速度は、高い吸油量のC 4 ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくは0.1mmol-酸/L/min以上、より好ましくは0.3mmol-酸/L/min以上、更に好ましくは1mmol-酸/L/min以上であり、また、C 4 ジカルボン酸結晶懸濁液のろ過性、ろ過後のC 4 ジカルボン酸ケーキの含水率の観点から、好ましくは10mmol-酸/L/min以下、より好ましくは5mmol-酸/L/min以下、更に好ましくは3mmol-酸/L/min以下、更に好ましくは2mmol-酸/L/min以下である。

酸の添加速度は、好ましくは0.1mmol-酸/L/min以上、10mmol-酸/L/min以下、より好ましくは0.3mmol-酸/L/min以上、5mmol-酸/L/min以下、更に好ましくは0.3mmol-酸/L/min以上、3mmol-酸/L/min以下、更に好ましくは1mmol-酸/L/min以上、2mmol-酸/L/min以下である。

なお、mmol-酸/L/minとは、1分間に反応液中1リットル当たりに混合する酸量を示す。

【0032】

10

20

30

40

50

pH調整による析出を行う時の温度は、特に限定されないが、C4ジカルボン酸の回収率の観点から、低い温度で実施するのが好ましい。晶析温度は、C4ジカルボン酸の回収率の観点から、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であり、また、好ましくは0以上であり、より好ましくは5以上である。

晶析温度は、好ましくは0以上、50以下、より好ましくは0以上、40以下、更に好ましくは5以上、30以下である。

【0033】

pH調整による析出を行う時のC4ジカルボン酸又はその塩の濃度は、特に限定されないが、C4ジカルボン酸の回収率の観点から、析出開始時の温度における溶解度量、又は、それよりやや少ない量であることが好ましい。具体的には、C4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中のC4ジカルボン酸又はその塩の濃度は、好ましくは45質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。10

pH調整による析出を行う時のC4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中のC4ジカルボン酸又はその塩の含有量は、好ましくは1質量%以上、45質量%以下、より好ましくは1質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは2質量%以上、20質量%以下である。

【0034】

(冷却による析出方法)

冷却による析出方法は、C4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液を高温から低温に冷却することで、C4ジカルボン酸濃度を溶解度以上に高めることにより、C4ジカルボン酸を晶析することができる。20

C4ジカルボン酸は温度が高い場合に溶解度が高い性質を有するため、昇温して溶解している酸濃度を高めてから冷却を行うのが好ましい。

昇温温度は、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、更に好ましくは80以上であり、また、好ましくは120以下である。

昇温温度は、好ましくは60以上、120以下、より好ましくは70以上、120以下、更に好ましくは80以上、120以下である。

冷却温度は、C4ジカルボン酸回収率の観点から、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であり、また、好ましくは0以上、より好ましくは5以上である。30

冷却温度は、好ましくは0以上、50以下、より好ましくは0以上、40以下、更に好ましくは5以上、30以下である。

【0035】

昇温温度から冷却温度に至るまでに要した時間から算出される平均冷却速度は、C4ジカルボン酸の回収率の観点、高い吸油量のC4ジカルボン酸を結晶化させる観点から、好ましくは0.05/min以上、より好ましくは0.1/min以上であり、また、反応槽への結晶の付着性、C4ジカルボン酸結晶懸濁液のろ過性、ろ過後のC4ジカルボン酸ケーキの含水率の観点から、好ましくは20/min以下、より好ましくは10/min以下、更に好ましくは5/min以下であることが好ましい。40

昇温温度から冷却温度に至るまでに要した時間から算出される平均冷却速度は、好ましくは0.05/min以上、20/min以下、より好ましくは0.1/min以上、10/min以下、更に好ましくは0.1/min以上、5/min以下である。

【0036】

冷却による析出方法でのpHは、C4ジカルボン酸の回収率の観点から、晶析開始時のpHが好ましくは4以下、より好ましくは2.5以下に調整する。また、反応槽等の腐食性の観点から、pH0.5以上が好ましい。

【0037】

冷却による析出を行う時のC4ジカルボン酸又はその塩の濃度は、特に限定されないが50

、C4ジカルボン酸の回収率の観点から、析出開始時の温度における溶解度量、又は、それよりやや少ない量であることが好ましい。具体的には、C4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中のC4ジカルボン酸又はその塩の濃度は、好ましくは45質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。

冷却による析出を行う時のC4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中のC4ジカルボン酸又はその塩の含有量は、好ましくは1質量%以上、45質量%以下、より好ましくは1質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは2質量%以上、20質量%以下である。

【0038】

10

(濃縮による析出方法)

濃縮による析出方法は、C4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液の溶媒(水)を蒸発させ、濃縮することで、C4ジカルボン酸濃度を溶解度以上に高めることにより、C4ジカルボン酸を晶析することができる。

蒸発時の温度は、特に限定されないが、好ましくは100以下、より好ましくは80以下であり、また、好ましくは5以上である。

蒸発時の温度は、好ましくは5以上、100以下、より好ましくは5以上、80以下である。なお、減圧下で蒸発を行ってもよい。

【0039】

20

濃縮による析出を行う時のC4ジカルボン酸又はその塩の濃度は、特に限定されないが、C4ジカルボン酸の各温度の溶解度相当の濃度か、それよりやや少ない濃度に設定されることが好ましい。具体的には、回収率の観点から、C4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中のC4ジカルボン酸又はその塩の濃度は、好ましくは45質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。

濃縮による析出を行う時のC4ジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中のC4ジカルボン酸又はその塩の含有量は、好ましくは1質量%以上、45質量%以下、より好ましくは1質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは2質量%以上、20質量%以下である。

【0040】

30

また、濃縮による析出方法でのpHは、C4ジカルボン酸の回収率の観点から、晶析開始時のpHが好ましくは4以下、より好ましくは2.5以下に調整する。また、反応槽等の腐食性の観点から、pH0.5以上が好ましい。

【0041】

(反応による析出方法)

反応による析出方法は、C4ジカルボン酸の種類によって適宜設定することができる。例えば、フマル酸を析出する場合、マレイン酸又は無水マレイン酸を含有する水溶液中に触媒を添加しフマル酸を生成させることで、フマル酸濃度を溶解度以上に高めることにより、フマル酸を晶析することができる。マレイン酸又は無水マレイン酸を含有する水溶液中のマレイン酸又は無水マレイン酸の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

40

反応による析出を行う時のマレイン酸又は無水マレイン酸を含有する水溶液中のマレイン酸又は無水マレイン酸の含有量は、好ましくは5質量%以上、70質量%以下、より好ましくは10質量%以上、50質量%以下、更に好ましくは10質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは20質量%以上、30質量%以下である。

反応時の温度は、特に限定されないが、好ましくは60~100である。

触媒としては、C4ジカルボン酸の生成反応を進行させる触媒であれば特に制限なく用いることができ、例えば、チオ尿素、臭素酸塩、過ホウ素酸塩等が挙げられる。また、反

50

応時に、硫酸や塩酸等の無機酸を添加してもよい。

【0042】

これらの析出方法は単独で実施してもよいし、複数の方法を組み合わせて実施してもよい。例えば、本発明において、C4ジカルボン酸結晶の析出方法としては、C4ジカルボン酸又はその塩を含む水溶液を80以上に昇温し、溶解を確認した後、0.05/m in以上の平均冷却速度で冷却による析出を行い、30に達した後、無機酸を添加し pHを2.5以下に下げるなど等が考えられる。

【0043】

(C4ジカルボン酸結晶懸濁液のろ過)

C4ジカルボン酸の結晶は、遠心分離、濾過、デカンテーション等の固液分離操作により分取することができる。結晶の分離操作等は、上記温度範囲で行うことが好ましい。このようにして得られるC4ジカルボン酸結晶を必要に応じて洗浄を行ってもよい。必要に応じて洗浄後、乾燥することによりC4ジカルボン酸結晶を得ることができる。

【0044】

(C4ジカルボン酸結晶の乾燥)

乾燥は、棚段乾燥機、コニカルドライヤー、パドルドライヤー、ナウターミキサー、流動層乾燥機、真空攪拌乾燥機、ディスクドライヤー等の通常の乾燥機を使用することができる。吸油量が高いC4ジカルボン酸結晶構造を維持するために高いせん断をかけない乾燥方法であることが好ましい。

乾燥温度は、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは100以上であり、また、好ましくは300以下、より好ましくは250以下、更に好ましくは200以下、更に好ましくは150以下、更に好ましくは130以下、更に好ましくは120以下である。なお、減圧乾燥を行ってもよい。

乾燥後のC4ジカルボン酸結晶は必要に応じて、篩を通す等の処理を行ってもよい。

【0045】

本発明の方法により得られるC4ジカルボン酸結晶は吸油量が高い。従って、本発明の方法によれば、C4ジカルボン酸結晶の吸油量を向上できる。C4ジカルボン酸結晶の好ましい吸油量は前述したとおりである。

高吸油性のC4ジカルボン酸結晶は、特に限定されず、樹脂原料や食品添加物等として利用できるが、とりわけ保湿効果が期待される油剤をより多く担持することが求められる入浴剤の原料として好適である。

【0046】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の炭素数4のジカルボン酸結晶、製造方法、或いは向上方法を開示する。

【0047】

<1> J I S K 5101-13-2(2004)に準拠して測定される吸油量が40mL/100g~200mL/100gである炭素数4のジカルボン酸結晶。

【0048】

<2> 炭素数4のジカルボン酸結晶の吸油量が、好ましくは50mL/100g~200mL/100g、より好ましくは60mL/100g~200mL/100g、更に好ましくは70mL/100g~200mL/100gである<1>に記載の炭素数4のジカルボン酸結晶。

<3> 炭素数4のジカルボン酸結晶が、好ましくはフマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、又はオキサロ酢酸の結晶であり、より好ましくはフマル酸又はコハク酸の結晶であり、更に好ましくはフマル酸の結晶である<1>又は<2>に記載の炭素数4のジカルボン酸結晶。

<4> 炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(a1)HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶を析出する工程を

10

20

30

40

50

含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法。

<5>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(a1)HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤、及び(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の吸油量向上方法。

<6>炭素数4のジカルボン酸又はその塩が、好ましくは石化原料由来の化学合成により得られた炭素数4のジカルボン酸又はその塩である<4>又は<5>に記載の方法。

<7>(a1)HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤が、好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、及びポリオキシエチレン硬化ヒマシ油から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種である<4>～<6>のいずれか1に記載の方法。

<8>ポリオキシエチレン鎖中のエチレンオキサイド付加モル数が、平均値で、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上であり、また、好ましくは60以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは40以下、更により好ましくは30以下、更により好ましくは25以下、更により好ましくは20以下であり、また、好ましくは2以上、60以下、より好ましくは3以上、50以下、更に好ましくは3以上、40以下、更に好ましくは3以上、30以下、更に好ましくは4以上、25以下、更に好ましくは4以上、20以下である<4>～<7>のいずれか1に記載の方法。

<9>非イオン性界面活性剤の脂肪酸部分、アルキル部分及びアルケニル部分の炭素数が、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、また、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下であり、また、好ましくは6以上、24以下、より好ましくは8以上、22以下、更に好ましくは10以上、20以下である<4>～<8>のいずれか1に記載の方法。

<10>(a1)HLBが10以下のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤のHLBが、好ましくは1以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは5以上であり、また、好ましくは1以上、10以下、より好ましくは4以上、10以下、更に好ましくは5以上、10以下である<4>～<9>のいずれか1に記載の方法。

<11>(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤が、好ましくはソルビタン脂肪酸エステル及びアルキルグルコシドから選ばれる少なくとも1種である<4>～<10>のいずれか1に記載の方法。

<12>(a2)HLBが15未満のポリオキシエチレン鎖を有さない非イオン性界面活性剤のHLBが、好ましくは4以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、また、好ましくは13以下であり、また、好ましくは4以上、15未満、より好ましくは8以上、13以下、更に好ましくは10以上、13以下である<4>～<11>のいずれか1に記載の方法。

<13>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の非イオン性界面活性剤の含有量が、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であり、また、好ましくは0.001質量%以上、5質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上、1.5質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、1質量%以下である<4>～<12>のいずれか1に記載の方法。

<14>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の炭素数4のジカルボン酸の含有量に対する非イオン性界面活性剤の含有量の比(質量比)が、好ましくは0.001

10

20

30

40

50

～0.5、より好ましくは0.002～0.3、更に好ましくは0.01～0.3である
 <4>～<13>のいずれか1に記載の方法。

<15>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(b1)非イオン性高分子、(b2)カチオン性高分子、及び(b3)両性高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の製造方法。

<16>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液から、(b1)非イオン性高分子、(b2)カチオン性高分子、及び(b3)両性高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子の存在下において炭素数4のジカルボン酸の結晶を析出する工程を含む、炭素数4のジカルボン酸結晶の吸油量向上方法。
 10

<17>炭素数4のジカルボン酸又はその塩が、好ましくは石化原料由来の化学合成により得られた炭素数4のジカルボン酸又はその塩である<15>又は<16>に記載の方法。
 。

<18>(b1)非イオン性高分子が、好ましくはデンプン系高分子、セルロース系高分子及びビニル系高分子から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはビニル基を有するモノマーを重合させたビニル系高分子及び/又はセルロース系高分子であり、更に好ましくはポリビニルアルコール及び/又はヒドロキシエチルセルロースである<15>～<17>のいずれか1に記載の方法。

<19>(b2)カチオン性高分子が、好ましくはカチオン化セルロースである<15>～<18>のいずれか1に記載の方法。
 20

<20>(b3)両性高分子が、好ましくはメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン-メタクリル酸ステアリル共重合体である<15>～<19>のいずれか1に記載の方法。

<21>高分子の重量平均分子量が、好ましくは3,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは30,000以上であり、また、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,000,000以下、更に好ましくは500,000以下であり、また、好ましくは3,000以上、2,000,000以下、より好ましくは10,000以上、1,000,000以下、更に好ましくは30,000以上、500,000以下である<15>～<20>のいずれか1に記載の方法。

<22>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の高分子の含有量が、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下であり、また、好ましくは0.001質量%以上、5質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上、1.5質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、0.5質量%以下である<15>～<21>のいずれか1に記載の方法。
 30

<23>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の炭素数4のジカルボン酸の含有量に対する高分子の含有量の質量比が、好ましくは0.001～0.5、より好ましくは0.002～0.3である<15>～<22>のいずれか1に記載の方法。

<24>炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液中の(a1)～(a2)の非イオン性界面活性剤と(b1)～(b3)の高分子の合計含有量が、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下であり、また、好ましくは0.001質量%以上、10質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上、3質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、2質量%以下である<4>～<23>のいずれか1に記載の方法。
 40

<25>結晶を析出する方法が、pH調整による析出、冷却による析出、濃縮による析出及び反応による析出から選ばれる1以上の方法である<4>～<24>のいずれか1に記載の方法。

<26>pH調整による結晶の析出を行う時のpHが、好ましくは9以下、より好ましく

は6以下、更に好ましくは2.5以下であり、また、好ましくはpH0.5以上であり、また、好ましくは0.5以上、9以下、より好ましくは0.5以上、6以下、更に好ましくは0.5以上、2.5以下である<25>に記載の方法。

<27>pH調整による結晶の析出を行う時の酸の添加速度が、好ましくは0.1mmol/L/min以上、より好ましくは0.3mmol/L/min以上、更に好ましくは1mmol/L/min以上であり、また、好ましくは10mmol/L/min以下、より好ましくは5mmol/L/min以下、更に好ましくは3mmol/L/min以下、更に好ましくは2mmol/L/min以下であり、また、好ましくは0.1mmol/L/min以上、10mmol/L/min以下、より好ましくは0.3mmol/L/min以上、5mmol/L/min以下、更に好ましくは0.3mmol/L/min以上、3mmol/L/min以下、更に好ましくは1mmol/L/min以上、2mmol/L/min以下である<25>又は<26>に記載の方法。
10

<28>酸が、好ましくは無機酸であり、より好ましくは塩酸、硝酸、硫酸、及びリン酸から選ばれる1以上であり、更に好ましくは硫酸、又は塩酸である<27>に記載の方法。
。

<29>pH調整により結晶の析出を行う時の温度が、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であり、また、好ましくは0以上であり、より好ましくは5以上であり、また、好ましくは0以上、50以下、より好ましくは0以上、40以下、更に好ましくは5以上、30以下である<25>~<28>のいずれか1に記載の方法。
20

<30>pH調整による結晶の析出を行う時の炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中の炭素数4のジカルボン酸又はその塩の含有量が、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは1質量%以上、45質量%以下、より好ましくは1質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは2質量%以上、20質量%以下である<25>~<29>のいずれか1に記載の方法。

<31>冷却による結晶の析出が、好ましくは炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液を昇温してから行われる<25>に記載の方法。
30

<32>昇温温度が、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、更に好ましくは80以上であり、また、好ましくは120以下であり、また、好ましくは60以上、120以下、より好ましくは70以上、120以下、更に好ましくは80以上、120以下である<31>に記載の方法。

<33>冷却温度が、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であり、また、好ましくは0以上、より好ましくは5以上であり、また、好ましくは0以上、50以下、より好ましくは0以上、40以下、更に好ましくは5以上、30以下である<25>、<31>又は<32>に記載の方法。

<34>昇温温度から冷却温度に至るまでに要した時間から算出される平均冷却速度が、好ましくは0.05/min以上、より好ましくは0.1/min以上であり、また、好ましくは20/min以下、より好ましくは10/min以下、更に好ましくは5/min以下であり、また、好ましくは0.05/min以上、20/min以下、より好ましくは0.1/min以上、10/min以下、更に好ましくは0.1/min以上、5/min以下である<31>~<33>のいずれか1に記載の方法。
40

<35>冷却による結晶の析出を行う時のpHが、好ましくは4以下、より好ましくは2.5以下であり、また、好ましくはpH0.5以上であり、また、好ましくは0.5以上、4以下、より好ましくは0.5以上、2.5以下である<25>、<31>~<34>のいずれか1に記載の方法。

<36>冷却による結晶の析出を行う時の炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中の炭素数4のジカルボン酸又はその塩の含有量が、好ましくは45質量%以下、
50

より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは1質量%以上、45質量%以下、より好ましくは1質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは2質量%以上、20質量%以下である<25>、<31>～<34>のいずれか1に記載の方法。

<37>濃縮による結晶の析出が炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液の溶媒を蒸発させ、次いで濃縮することで行われ、蒸発時の温度が、好ましくは100以下、より好ましくは80以下であり、また、好ましくは5以上であり、また、好ましくは5以上、100以下、より好ましくは5以上、80以下である<25>に記載の方法。

<38>濃縮による結晶の析出を行う時の炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含有する水溶液中の炭素数4のジカルボン酸又はその塩の含有量が、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは1質量%以上、45質量%以下、より好ましくは1質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは2質量%以上、20質量%以下である<25>又は<37>に記載の方法。

<39>濃縮による結晶の析出を行う時のpHが、好ましくは4以下、より好ましくは2.5以下であり、また、好ましくはpH0.5以上であり、また、好ましくは0.5以上、4以下、より好ましくは0.5以上、2.5以下である<25>、<37>又は<38>に記載の方法。

<40>結晶の析出を、炭素数4のジカルボン酸又はその塩を含む水溶液を80以上に昇温し、溶解を確認した後、0.05/mrn以上の平均冷却速度で冷却による析出を行い、30に達した後、無機酸を添加し pHを2.5以下に下げることにより行う<4>～<39>のいずれか1に記載の方法。

<41>炭素数4のジカルボン酸結晶が、好ましくはフマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、又はオキサロ酢酸の結晶であり、より好ましくはフマル酸又はコハク酸の結晶であり、更に好ましくはフマル酸結晶である<4>～<40>のいずれか1に記載の方法。

<42>炭素数4のジカルボン酸結晶がフマル酸結晶であって、マレイン酸又は無水マレイン酸を含有する水溶液中に触媒を添加しフマル酸を生成させる反応により結晶の析出を行う<25>に記載の方法。

<43>マレイン酸又は無水マレイン酸を含有する水溶液中のマレイン酸又は無水マレイン酸の含有量が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、また、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下であり、また、好ましくは5質量%以上、70質量%以下、より好ましくは10質量%以上、50質量%以下、更に好ましくは10質量%以上、40質量%以下、更に好ましくは20質量%以上、30質量%以下である<42>に記載の方法。

<44>触媒が、好ましくはチオ尿素、臭素酸塩、又は過ホウ素酸塩である<42>又は<43>に記載の方法。

<45>結晶の析出を、好ましくは周速0.2m/s以上、より好ましくは周速0.3m/s以上、更に好ましくは周速0.5m/s以上、また、好ましくは周速1.0m/s以下、より好ましくは周速5m/s以下、更に好ましくは周速3m/s以下、また、好ましくは周速0.2m/s以上、1.0m/s以下、より好ましくは周速0.3m/s以上、5m/s以下、更に好ましくは周速0.5m/s以上、3m/s以下、で攪拌しながら行う<4>～<44>のいずれか1に記載の方法。

<46>炭素数4のジカルボン酸結晶のJIS K 5101-13-2(2004)に準拠して測定される吸油量が、好ましくは40mL/100g～200mL/100g、より好ましくは50mL/100g～200mL/100g、更に好ましくは60mL/100g～200mL/100g、更に好ましくは70mL/100g～200mL/100g。

10

20

30

40

50

0.0 g である <4> ~ <4.5> のいずれか 1 に記載の方法。

【実施例】

【0049】

[C4ジカルボン酸]

- ・フマル酸：(株)日本触媒製
- ・フマル酸：川崎化成社工業(株)製
- ・コハク酸：和光純薬工業(株)製
- ・DL-リンゴ酸：和光純薬工業(株)製
- ・マレイン酸：和光純薬工業(株)製

【0050】

10

[界面活性剤]

(非イオン性界面活性剤)

- ・ポリオキシエチレン(2.5)ラウリルエーテル：エマルゲン(登録商標)102、HLB 6.8、花王(株)製
- ・ポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル：エマルゲン104、HLB 8.6、花王(株)製
- ・ポリオキシエチレン(6)ステアリルエーテル：エマルゲン306P、HLB 8.3、花王(株)製
- ・ソルビタンモノラウレート：エマゾール(登録商標)L-10V、HLB 10.8、花王(株)製
- ・ソルビタンモノステアレート：エマゾールS-10V、HLB 8.1、花王(株)製
- ・ラウリルグリコシド：マイドール(登録商標)12(有効成分40%)、HLB 12.5、花王(株)製
- ・テトラオレイン酸ポリオキシエチレン(40)ソルビット：レオドール440V、HLB 9.9、花王(株)製
- ・テトラオレイン酸ポリオキシエチレン(30)ソルビット：レオドール430V、HLB 8.6、花王(株)製
- ・ポリオキシエチレン(20)ソルビタントリオレエート：レオドールTW-O320V、HLB 8.0、花王(株)製
- ・ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル：エマルゲン108、HLB 10.3、花王(株)製(比較例)
- ・ポリオキシエチレン(47)ラウリルエーテル：エマルゲン150、HLB 16.8、花王(株)製(比較例)
- ・ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート、エマゾールL-120V、HLB 14.9、花王(株)製(比較例)

(アニオン界面活性剤)

- ・ラウリル硫酸ナトリウム(エマール(登録商標)0、花王(株)製)(比較例)

(カチオン界面活性剤)

- ・臭化セチルトリメチルアンモニウム(和光純薬工業(株)製)(比較例)

上記に記載のHLBは、前記記載の小田・寺村らによる無機性値、有機性値から算出される数値である。

40

【0051】

[高分子]

(非イオン性高分子)

- ・ポリビニルピロリドンK30(和光純薬工業(株)製)
- ・ポリビニルアルコール(重量平均分子量100,000、MP Biomedical社製)
- ・ヒドロキシエチルセルロース(200-300mPa·s 2% in Water at 20°、東京化成工業株式会社製)

(カチオン性高分子)

50

・ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル：ポイズ（登録商標）C-60H、花王（株）製

（両性高分子）

・メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン - メタクリル酸ステアリル共重合体：Liquidure（登録商標）NR（高分子濃度5%）、日油（株）製
（アニオン性高分子）

・ポリアクリル酸（重量平均分子量250000）（和光純薬工業（株）製）（比較例）

【0052】

[吸油量の測定]

吸油量は、JIS K 5101-13-2に準拠し、試料1～5gを測定板（300×400mmより大きい平滑なガラス板）上の中央部にとり、煮あまに油をビュレットから1回に4、5滴ずつ、徐々に試料の中央に滴下し、その都度全体をパレットナイフで十分に練り合わせた。煮あまに油の滴下及び練合せを繰り返し、全体が硬いパテ状の塊となつたら1滴ごとに練り合わせて、最後の1滴でパレットナイフを用いてらせん形に巻くことができる状態になったときを終点とした。但し、らせん状に巻くことができない場合は、煮あまに油の1滴で急激に柔らかくなる直前を終点とした。終点に達するまでの操作時間が7～15分の間になるように操作を調節した。

終点に達したときのビュレット内の煮あまに油滴下量を読み取り、吸油量（単位：試料100g当たりのmL）とした。

【0053】

[比較例1]

川崎化成工業（株）製のフマル酸の吸油量を測定したところ、29.5mL/100gであった。

【0054】

[比較例2]

（株）日本触媒製のフマル酸の吸油量を測定したところ、29.4mL/100gであった。

【0055】

[比較例3]

和光純薬工業（株）製のコハク酸の吸油量を測定したところ、27.3mL/100gであった。

【0056】

[比較例4]

和光純薬工業（株）製のDL-リンゴ酸の吸油量を測定したところ、28.0mL/100gであった。

【0057】

[比較例5]

和光純薬工業（株）製のマレイン酸の吸油量を測定したところ、25.2mL/100gであった。

【0058】

[比較例6]

（株）日本触媒製のフマル酸をスーパーMキサーピッコロSMP2（（株）カワタ製）を用いて、翼径140mm、3000r/minの速度にて20min攪拌を行うことにより粉碎した。粉碎したフマル酸の吸油量を測定したところ、36.6mL/100gであった。

比較例1～6の結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	C4ジカルボン酸の種類	吸油量 [mL/100g]
比較例1	フマル酸（川崎化成工業(株)製）	29.5
比較例2	フマル酸（(株)日本触媒製）	29.4
比較例3	コハク酸（和光純薬工業(株)製）	27.3
比較例4	DL-リンゴ酸（和光純薬工業(株)製）	28.0
比較例5	マレイン酸（和光純薬工業(株)製）	25.2
比較例6	粉碎フマル酸	36.6

【0060】

(冷却による析出)

[実施例1]

35 Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸（(株)日本触媒製、以下比較例13まで同じ）817g、ポリオキシエチレン（2.5）ラウリルエーテル（エマルゲン102）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から23まで平均冷却速度0.79/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙（ADVANTEC社製、以下同じ）を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.2であった。ろ過後のフマル酸ケークは熱風循環乾燥器FS-60WT（東京硝子器械（株）製、以下同じ）にて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、61.9mL/100gであった。

【0061】

[実施例2]

35 Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリオキシエチレン（4）ラウリルエーテル（エマルゲン104）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から23まで平均冷却速度0.63/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については実施例1と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、69.4mL/100gであった。

【0062】

[実施例3]

35 Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン（40）ソルビット（レオドール440V）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から24まで平均冷却速度0.86/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については実施例1と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、50.1mL/100gであった。

10

20

30

40

50

【0063】

[実施例4]

3 Lの反応槽(直径130mm)にイオン交換水2.14kg、フマル酸105gを混合した後、85℃に昇温し、溶解した。続いて、ポリオキシエチレン(6)ステアリルエーテル(エマルゲン306P)を2.25g混合した後、平均冷却速度0.45/minにて85℃から25℃まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、250r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、500gのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.2であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WT(東京硝子器械社製)にて105℃で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。
10

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、75.1mL/100gであった。

【0064】

[実施例5]

3 Lの反応槽(直径130mm)にイオン交換水2.14kg、フマル酸105gを混合した後、85℃に昇温し、溶解した。続いて、ポリオキシエチレン(6)ステアリルエーテル(エマルゲン306P)を2.25g混合した後、平均冷却速度0.094/minにて85℃から26℃まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、250r/minの条件にて行った。晶析後の操作については実施例4と同様の操作で実施した。
20

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、85.6mL/100gであった。

【0065】

[実施例6]

3 Lの反応槽(直径130mm)にイオン交換水2.57kg、フマル酸105g、47%硫酸(和光純薬工業(株)製)を50g、ポリオキシエチレン(20)ソルビタントリオレエート(レオドールTW-O320V)を27.5g混合した後、80℃に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度0.64/minにて80℃から28℃まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、100r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、500gのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは0.99であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105℃で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。
30

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、75.8mL/100gであった。

【0066】

[実施例7]

3 Lの反応槽(直径130mm)にイオン交換水2.52kg、フマル酸158g、フマル酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)を72.5g、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン(30)ソルビット(レオドール430V)を2.75g混合した後、80℃に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度0.39/minにて80℃から27℃まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、150r/minの条件にて行った。
40

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、500gのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは3.6であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105℃で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、59.2mL/100gであった。

【0067】

[実施例8]

35 Lの反応槽(直径360mm)にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、
50

ソルビタンモノラウレート(エマゾールL-10V)17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から22まで平均冷却速度1.06/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については実施例1と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、79.5mL/100gであった。

【0068】

[実施例9]

35Lの反応槽(直径360mm)にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ソルビタンモノステアレート(エマゾールS-10V)17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から24まで平均冷却速度0.89/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については実施例1と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、49.6mL/100gであった。

【0069】

[実施例10]

35Lの反応槽(直径360mm)にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ソルビタンモノラウレート(エマゾールL-10V)1.75gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から25まで平均冷却速度0.70/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.0であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、51.7mL/100gであった。

【0070】

[実施例11]

100Lの反応槽(直径450mm)にイオン交換水80.0kg、フマル酸6.31kg、ラウリルグルコシド(マイドール12)を86.4g混合した後、92に昇温し、溶解した。続いて、92から21まで平均冷却速度0.34/minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、24.6kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.3であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、51.5mL/100gであった。

【0071】

[実施例12]

35Lの反応槽(直径360mm)にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリビニルピロリドン(ポリビニルピロリドンK30)を17.5g混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度1.0/minにて85から22まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.3であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、54.9mL/100gであった。

10

20

30

40

50

【0072】

[実施例13]

35 Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリビニルピロリドン（ポリビニルピロリドンK30）を175g混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度0.72 / minにて85から23まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r / minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.2であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。
得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、40.3mL / 100gであった。

【0073】

[実施例14]

35 Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリビニルアルコール（分子量100000）を1.75g混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度0.68 / minにて85から23まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r / minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.1であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、62.9mL / 100gであった。

【0074】

[実施例15]

35 Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリビニルアルコール（分子量100000）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度0.39 / minにて85から25まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r / minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.2であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、158.6mL / 100gであった。

。

【0075】

[実施例16]

3 Lの反応槽（直径130mm）にイオン交換水2.64kg、フマル酸105g、ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル（ポイズC-60H）を2.75g混合した後、80に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度0.55 / minにて80から28まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、150r / minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過を行った。ろ液のpHは2.2であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、50.1mL / 100gであった。

【0076】

10

20

30

40

50

【実施例 17】

3 L の反応槽（直径 360 mm）にイオン交換水 2.59 kg、フマル酸 105 g、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン - メタクリル酸ステアリル共重合体（Lipidure NR）を 55 g 混合した後、80 ℃ に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度 0.68 / min にて 80 ℃ から 30 ℃ まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径 121 mm の搅拌翼を用い、150 r / min の条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液を No. 2 のろ紙を使用して吸引ろ過を行った。ろ液の pH は 2.2 であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器 FS-60WT にて 105 ℃ で乾燥を行った。乾燥後、目開き 500 μm の篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、51.9 mL / 100 g であった。

実施例 1 ~ 17 の条件及び結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0077】

【実施例 18】

3 L の反応槽（直径 360 mm）にイオン交換水 2.59 kg、フマル酸 105 g、ヒドロキシエチルセルロース（ヒドロキシエチルセルロース 200 - 300 MPa · s）を 1.13 g 混合した後、80 ℃ に昇温し、溶解した。続いて、平均冷却速度 0.60 / min にて 80 ℃ から 25 ℃ まで冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径 121 mm の搅拌翼を用い、250 r / min の条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液を No. 2 のろ紙を使用して吸引ろ過を行った。ろ液の pH は 2.2 であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器 FS-60WT にて 105 ℃ で乾燥を行った。乾燥後、目開き 500 μm の篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、115.0 mL / 100 g であった。

。

【0078】

10

20

【表2】

		添加剤種類	HLB	マル吸収度 [wt%]	添加潤滑度 [wt%]	溶脂性/ワ ル能潤滑度比	スケール[L]	周速[m/s]	昇温度[℃]	冷却温度[℃]	平均冷却速度 [℃/min]	pH	電導率 [mS/100ml]		
実施例1	a 1	ポリオキシエチレン(2.5) ラウリルエーテル	エマルゲン102	非イオン性界面活性剤	6.8	4.7	0.1	0.021	35	2.36	85	23	0.79	2.2	61.9
実施例2	a 1	ポリオキシエチレン(4) ラウリルエーテル	エマルゲン104	非イオン性界面活性剤	8.6	4.7	0.1	0.021	35	2.36	85	23	0.63	2.2	69.4
実施例3	a 1	ポリオキシエトオリエン酸 (40) ソルビット	レオドール440V	非イオン性界面活性剤	9.9	4.7	0.1	0.021	35	2.36	85	24	0.86	2.2	50.1
実施例4	a 1	ポリオキシエチレン(6) ステアリルエーテル	エマルゲン306P	非イオン性界面活性剤	8.3	4.7	0.1	0.021	3	1.58	85	25	0.45	2.2	75.1
実施例5	a 1	ポリオキシエチレン(6) ステアリルエーテル	エマルゲン306P	非イオン性界面活性剤	8.3	4.7	0.1	0.021	3	1.58	85	26	0.094	2.2	85.6
実施例6	a 1	ポリオキシエチレン(20) ソルビタリオレエート	レオドールTW- 0320V	非イオン性界面活性剤	8.0	3.8	1.0	0.26	3	0.63	80	28	0.64	0.99	75.8
実施例7	a 1	ポリオキシエチレン(30) ソルビット	レオドール430V	非イオン性界面活性剤	8.6	5.7 2.6(マル酸Na)	0.1	0.013	3	0.95	80	27	0.39	3.5	59.2
実施例8	a 2	ソルビタンモノラウレート	エマゾールL-10V	非イオン性界面活性剤	10.8	4.7	0.1	0.021	35	2.36	85	22	1.06	2.2	79.5
実施例9	a 2	ソルビタンモノステアレート	エマゾールS-10V	非イオン性界面活性剤	8.1	4.7	0.1	0.021	35	2.36	85	24	0.89	2.2	49.6
実施例10	a 2	ソルビタンモノラウレート	エマゾールL-10V	非イオン性界面活性剤	10.8	4.7	0.01	0.0021	35	2.36	85	25	0.70	2.0	51.7
実施例11	a 2	ラウリルグルコシド	マイドール12	非イオン性界面活性剤	12.5	7.3	0.04	0.0055	100	2.36	92	21	0.34	2.3	51.5

冷却による析出(マル酸//非イオン性界面活性剤)

【0 0 7 9】

【表3】

冷却による析出(マル酸/高分子)	添加剤の選択							平均冷却速度 [°C/min]	pH					
		添加剤種類	フマル酸濃度 [wt%]	高分子濃度 [wt%]	高分子/フマル酸濃度比	スケール [L]	周速 [m/s]							
実施例 ¹²	b 1	ポリビニルビロドン	ポリビニルビロドン/K30	非イオン性高分子	4.7	0.10	0.021	35	2.36	85	22	1.00	2.3	54.9
実施例 ¹³	b 1	ポリビニルビロドン	ポリビニルビロドン/K30	非イオン性高分子	4.7	1.0	0.21	35	2.36	85	23	0.72	2.2	40.3
実施例 ¹⁴	b 1	ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール/分子量100000	非イオン性高分子	4.7	0.01	0.0021	35	2.36	85	23	0.68	2.1	62.9
実施例 ¹⁵	b 1	ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール/分子量100000	非イオン性高分子	4.7	0.10	0.021	35	2.36	85	25	0.39	2.2	158.6
実施例 ¹⁶	b 2	ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロドエーテル	ハイブリッドC-60H	カチオン性高分子	3.8	0.10	0.026	3	0.95	80	28	0.55	2.2	50.1
実施例 ¹⁷	b 3	メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン-メタクリル酸アリル共重合体	LipidureNR	両性高分子	3.8	0.10	0.026	3	0.95	80	30	0.68	2.2	51.9
実施例 ¹⁸	b 1	ヒドロキシエチルセルロース (200~300mPa·s)	ヒドロキシエチルセルロース (200~300mPa·s)	非イオン性高分子	4.7	0.05	0.011	3	1.58	80	25	0.6	2.2	115.0

【0080】

[比較例7]

35 L の反応槽(直径360mm)にイオン交換水16.7kg、マル酸817gを

10

20

30

40

50

混合した後、85に昇温しフマル酸を溶解させた。続いて、85から23まで平均冷却速度0.98 / minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.3であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、25.4mL / 100gであった。

【0081】

[比較例8]

35Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリオキシエチレン（47）ラウリルエーテル（エマルゲン150）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から23まで平均冷却速度0.56 / minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0kgのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.2であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器FS-60WT（東京硝子器械社製）にて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、24.4mL / 100gであった。

【0082】

[比較例9]

35Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリオキシエチレン（6）ラウリルエーテル（エマルゲン108）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から25まで平均冷却速度0.63 / minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については比較例8と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、38.7mL / 100gであった。

【0083】

[比較例10]

35Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（エマゾールL-120V）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から25まで平均冷却速度0.87 / minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については比較例8と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、33.7mL / 100gであった。

【0084】

[比較例11]

35Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、ラウリル硫酸ナトリウム（エマール0）17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した。続いて、85から25まで平均冷却速度0.94 / minにて冷却することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径150mmの搅拌翼を用い、300r/minの条件にて行った。晶析後の操作については比較例8と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、22.8mL / 100gであった。

【0085】

[比較例12]

35Lの反応槽（直径360mm）にイオン交換水16.7kg、フマル酸817g、臭化セチルトリメチルアンモニウム17.5gを混合した後、85に昇温し、溶解した

10

20

30

40

50

。続いて、85から23まで平均冷却速度0.46/m i nにて冷却することでフマル酸を析出させた。攪拌は翼径150mmの攪拌翼を用い、300r/m i nの条件にて行った。晶析後の操作については比較例8と同様の操作で実施した。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、39.1m L / 100gであった。

【0086】

【比較例13】

3Lの反応槽(直径130mm)にイオン交換水2.09kg、フマル酸105g、ポリアクリル酸(分子量250000)を0.034gを混合した後、80に昇温し、溶解した。続いて、80から24まで平均冷却速度0.23/m i nにて冷却することでフマル酸を析出させた。攪拌は翼径121mmの攪拌翼を用い、150r/m i nの条件にて行った。
10

次に析出したフマル酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過した後、500gのイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液のpHは2.1であった。ろ過後のフマル酸ケークは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通してにより、フマル酸結晶を得た。

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、26.8m L / 100gであった。

比較例7～13の結果を表4に示す。

【0087】

【表4】

冷却による析出(フマル酸／非イオン性界面活性剤・高分子)																		
	添加剤の種類		添加剤量		HLB		マル酸濃度 [wt%]		添加剤/フマ ル酸濃度比 [wt%]		スケール [L]		周速 [m/s]	昇温速度 [°C]	冷却温度 [°C]	平均冷却速度 [°C/min]	吸油量 [mL/100g]	pH
比較例7	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0.021	35	2.4	85	23	0.98	2.3	25.4	
比較例8 ポリオキシエチレン(47) ラウリルエーテル	エマルゲン150	非イオン性界面活性剤	16.8	4.7	0.1	0.021	35	2.4	85	23	0.56	2.2	24.4					
比較例9 ポリオキシエチレン(6) ラウリルエーテル	エマルゲン108	非イオン性界面活性剤	10.3	4.7	0.1	0.021	35	2.4	85	25	0.63	2.2	38.7					
比較例10 ソルビタンモノラウレート	エマソールL-120V	非イオン性界面活性剤	14.9	4.7	0.1	0.021	35	2.4	85	25	0.87	2.2	33.7					
比較例11 ラウリル硫酸ナトリウム	エマール0	アニオン性界面活性剤	—	4.7	0.1	0.021	35	2.4	85	25	0.94	2.2	22.8					
比較例12 臭化セチルトリメチルアンモニウム	カチオン性界面活性剤	—	4.7	0.1	0.021	35	2.4	85	23	0.46	2.2	39.1						
比較例13 ポリアクリル酸 (分子量250000)	アニアクアリル酸 (分子量250000)	アニオン性高分子	—	4.7	0.0015	0.00032	3	0.95	80	24	0.23	2.1	26.8					

【0088】

上記表1～表4のとおり、本発明の方法により晶析されたフマル酸結晶は、高い吸油量を示すことが確認された。

【0089】

10

20

30

40

50

(pH 調整による析出方法)

[実施例 19]

80 L の反応槽にイオン交換水 33.7 kg、フマル酸（川崎化成工業（株）製）1.87 kg、48% 水酸化ナトリウム 1.89 kg、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン（40）ソルビット（レオドール 440 V）を 37.5 g を混合し、フマル酸を溶解した。この溶液は pH 4.0 であった。続いて、47% 硫酸（和光純薬工業（株）製）を平均酸添加速度 1.82 mmol 1-H₂SO₄/L/min にて pH 2.1 まで添加することでフマル酸を析出させた。搅拌は翼径 150 mm の搅拌翼を用い、300 r/min の条件にて行った。

次に析出したフマル酸懸濁液を No. 2 のろ紙を使用して吸引ろ過した後、5.0 kg のイオン交換水を添加してろ過洗浄を行った。ろ液の pH は 2.1 であった。ろ過後のフマル酸ケーキは熱風循環乾燥器 FS-60WT にて 105 °C で乾燥を行った。乾燥後、目開き 500 μm の篩を通してにより、フマル酸結晶を得た。
10

得られたフマル酸結晶の吸油量を測定したところ、72.5 mL / 100 g であった。

実施例 19 の結果を表 5 に示す。

【 0090 】

【表5】

pH調整による析出(フマル酸/非イオン性界面活性剤)		添加油の種類		添加油濃度		添加剤/マル酸濃度比		スケール[L]		周速[m/s]		温度[℃]		初期pH		最終pH		酸素溶解度 [mmol-H ₂ SO ₄ /L/min]		吸油量 [mL/100g]	
実験番号	添加剤	デトラオレイン酸	(40)ソルビット	HLB	マル酸濃度 [w%]	添加剤 [w%]	添加剤 [w%]	スケール [L]	スケール [L]	周速 [m/s]	周速 [m/s]	温度 [℃]	温度 [℃]	初期pH	最終pH	酸素溶解度 [mmol-H ₂ SO ₄ /L/min]	酸素溶解度 [mmol-H ₂ SO ₄ /L/min]	吸油量 [mL/100g]	吸油量 [mL/100g]		
19	a 1	オリオキシエチレン(40)ソルビット	レオドール440V	非イオン性界面活性剤 油	9.9	4.7	0.1	0.021	80	2.36	27	4.0	2.1	1.82	72.5	10	20	30	40		

【0091】

上記表5のとおり、pH調整により晶析しても、高い吸油量のフマル酸結晶が得られることが確認された。

【0092】

(冷却による析出方法)

[実施例20]

3 Lの反応槽にイオン交換水1.81kg、コハク酸(和光純薬工業(株)製、以下同じ)450gを混合した後、80℃に昇温した。続いて、ポリオキシエチレン(6)ステアリルエーテル(エマルゲン306P)を9.64g混合した後、平均冷却速度0.27/minにて80℃から26℃まで冷却することでコハク酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、150r/minの条件にて行った。

次に析出したコハク酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過を行った。ろ液のpHは2.1であった。ろ過後のコハク酸ケークは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105℃で乾燥を行った。乾燥後、目開き710μmの篩を通すことにより、コハク酸結晶を得た。

得られたコハク酸結晶の吸油量を測定したところ、58.6mL/100gであった。

【0093】**[実施例21]**

3 Lの反応槽にイオン交換水1.80kg、コハク酸450gを混合した後、80℃に昇温した。続いて、ポリビニルアルコール(分子量100000)を2.25g混合した後、平均冷却速度0.42/minにて80℃から26℃まで冷却することでコハク酸を析出させた。搅拌は翼径121mmの搅拌翼を用い、150r/minの条件にて行った。

次に析出したコハク酸懸濁液をNo.2のろ紙を使用して吸引ろ過を行った。ろ液のpHは2.0であった。ろ過後のコハク酸ケークは熱風循環乾燥器FS-60WTにて105℃で乾燥を行った。乾燥後、目開き500μmの篩を通すことにより、コハク酸結晶を得た。

得られたコハク酸結晶の吸油量を測定したところ、115.7mL/100gであった。

。

実施例20及び21の結果を表6に示す。

【0094】

10

20

【表 6】

		添加剤の種類		コハク酸濃度 [wt%]	添加剤濃度 [wt%]	スケール [L]	周速 [m/s]	昇温速度 [°C]	冷却速度 [°C]	平均冷却速度 [°C/min]	pH	吸油量 [mL/100g]			
実施例 20	a 1	ポリオキシエチレン(6) ステアリルエーテル	エマルゲン306P	非イオン性界面活性剤	8.3	20	0.43	0.021	3	0.95	80	26	0.27	2.1	58.6
実施例 21	b 1	ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール 分子量100000	非イオン性高分子	—	20	0.1	0.005	3	0.95	80	26	0.42	2.0	115.7

冷却による析出(コハク酸/非イオン性界面活性剤・高分子)

【0095】

上記表6のとおり、本発明の方法により晶析されたコハク酸結晶は、高い吸油量を示すことが確認された。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 高森 ひとみ

(56)参考文献 特開平03-271247(JP,A)

特開2016-108309(JP,A)

特表2003-505441(JP,A)

BAWAB A. Al, et al., Evaporation of a model skin lotion with beta-hydroxy acids, International Journal of Cosmetic Science, 2004年, Vol.26, pp273-279,特に、Synopsis、Experimental、第276頁 - 第277頁左欄第32行目、Figure 3を参照

KLAPWIJK, Anneke R. et al., Turning Crystal Morphology of Succinic Acid Using a Polymer Additive, Crystal Growth & Design, 2016年06月15日, Vol.16, pp4349-4359,特に、MATERIALS AND METHODSを参照

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)