

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年9月27日 (27.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/108236 A1

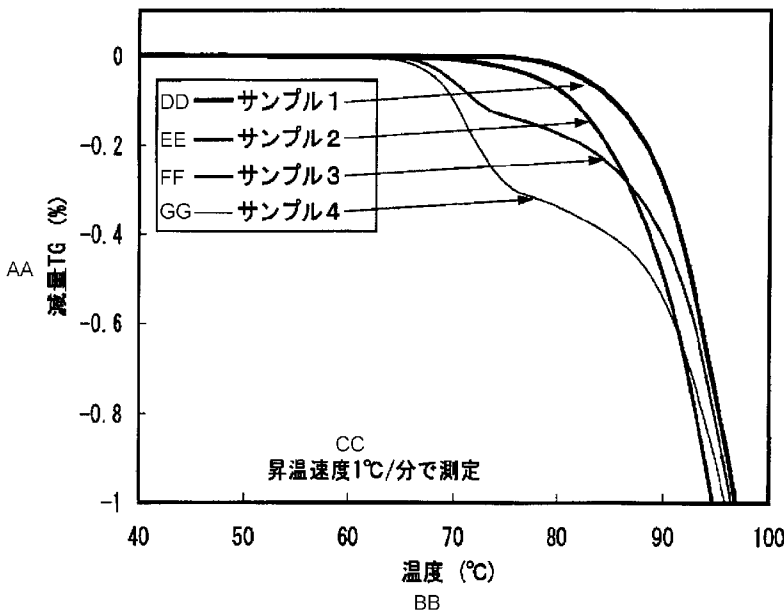
- (51) 国際特許分類:  
C01D 7/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051646
- (22) 国際出願日: 2007年1月31日 (31.01.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-071191 2006年3月15日 (15.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野 八朗 (HIRANO, Hachirou) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区

- 有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 有馬 寿一 (ARIMA, Hisakazu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 菊地 真太郎 (KIKUCHI, Shintarou) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中島 史暁 (NAKASHIMA, Fumiaki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 桜井 茂 (SAKURAI, Shigeru) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: HIGH-PURITY SODIUM HYDROGEN CARBONATE CRYSTAL GRAIN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子とその製造方法



AA... WT. LOSS TG (%)  
 BB... TEMP. (°C)  
 CC... MEASURED AT TEMP. RISE RATE OF 1°C/min  
 DD... SAMPLE 1  
 EE... SAMPLE 2  
 FF... SAMPLE 3  
 GG... SAMPLE 4

(57) Abstract: Sodium hydrogen carbonate crystal grains excelling in anticaking and antipyrolytic properties; and a process for producing the same. There are provided sodium hydrogen carbonate crystal grains characterized in that with respect to the color exhibited one second after dropping of a phenolphthalein solution of given composition, in terms of RGB 256 tone notation, R = 245 to 255, G = 243 to 255 and B = 245 to 255. These are produced by bicarbonating of sodium hydrogen carbonate crystal grains in the presence of humidified carbon dioxide gas.

(57) 要約: 耐固結性及び耐熱分解性に優れた炭酸水素ナトリウム結晶粒子とその製造方法を提供する。所定組成のフェノールフタレイン溶液を滴下して1秒後の色が、RGB 256階調表記で、R = 245~255、G = 243~255、B = 245~255であることを特徴とする炭酸水素ナトリウム結晶粒子。炭酸水素ナトリウム結晶粒子を加湿した二酸化炭素ガスの存在下で重炭酸化処理することによって製造する。

WO 2007/108236 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子とその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、耐固結性及び耐熱分解性に優れた高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子とその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )は重曹、重炭酸ソーダ、重炭酸ナトリウムとも呼称され、医薬品分野、食品分野、半導体分野等で使用されている。具体的には、医薬品分野では人工透析剤、胃腸薬として使用されている。食品分野ではベーキングパウダーのように発泡剤として使用されたり、清涼飲料などのpH(ペーハー)調整剤として使用されたりしている。半導体分野では、薬剤原料、pH調整剤、排ガス処理剤、ブラストメディア等として使用されている。

また、特に日本国内では浴用剤としても使用されている。さらに、近年では工業用途も拡大しつつあり、ブラストメディアや酸性ガス中和剤としての用途などが増加している。

[0003] この炭酸水素ナトリウムは、通常粉末あるいは粒状の結晶粒子の形態で製造、包装されて、出荷、輸送、保管、かつ使用されている。しかし、市販されている炭酸水素ナトリウムの結晶粒子は一般的に固結性を示す。この傾向は特に梅雨時期において著しい。固結(ケーキングともいう。)が生じた場合には、粒子の流動性が低下し、流通から使用時の各過程における取り扱い性が著しく低下し、各種の障害をもたらす。よって、固結性は、炭酸水素ナトリウムの商品価値を低下させる大きな問題である。

[0004] 固結は、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面が、ソーダ灰成分に変化する過程で生じることが知られている。炭酸水素ナトリウムがソーダ灰成分である炭酸ナトリウム無水塩( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム一水塩( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、ウェグシャイダー塩( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ )およびセスキ炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )の内、何れの化合物の状態で安定するかは、温度と相対湿度と二酸化炭素分圧によって定まる。

例えば、梅雨時のような高温多湿の環境下では、炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、その表面に炭酸ナトリウム無水塩が生成し、生成した炭酸ナトリウム無水塩が、炭酸ナトリウム一水塩またはウェグシャイダー塩となり、最終的にセスキ炭酸ナトリウムに変化したところで最も安定する。一方、乾燥した雰囲気では、ウェグシャイダー塩に変化したところで安定する。

炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面が、ソーダ灰成分に変化する過程で固結が生じるのは、組成変化に伴って結晶粒子の体積や質量が変化し、結晶粒子同士の接点で架橋が生じることによると考えられている。

[0005] 固結性を防止するため、炭酸水素ナトリウム結晶粒子表面の一部又は全部を、セスキ炭酸ナトリウムとした耐固結性重曹が提案されている(特許文献1)。特許文献1の提案により固結性の改善が見られるのは、予め安定なセスキ炭酸ナトリウムの層を表面に設けることにより、炭酸水素ナトリウムからセスキ炭酸ナトリウムへの変化が、流通段階以降に生じることを阻止できるためであると思われる

特許文献1:特開2003-104722号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1の耐固結性重曹でも固結性の改善は未だ充分ではなかった。また、特許文献1の耐固結性重曹は、炭酸水素ナトリウムの純度を積極的に低下させるものであり、特に医薬品用途や半導体用途等のように、炭酸水素ナトリウムとして高純度が要求される分野の用途には不適切であった。また、炭酸水素ナトリウム結晶粒子表面の一部又は全部を、セスキ炭酸ナトリウムとするための処理は、時間を要するものであった。

さらに、炭酸水素ナトリウムは加熱により分解する性質があるので、夏季の倉庫内での保管等には耐熱分解性が要求される。しかし、従来の炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、いずれも耐熱分解性が不十分であった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐固結性及び耐熱分解性に優れた炭酸水素ナトリウム結晶粒子とその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 従来の技術常識では炭酸水素ナトリウム結晶粒子は固結しやすいものとして、特許文献1等の技術開発がなされてきた。しかしながら、上記の課題を達成するために本発明者が検討した結果、従来高純度であるとされていた炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、その表面に、僅かにソーダ灰成分を含有することを見出した。そして、この僅かなソーダ灰成分を排除し、従来高純度であると考えられていたレベルよりも、さらに高純度とすることによって、固結性と熱分解性を共に改善できることを見いだした。

[0008] すなわち、本発明は以下の構成を採用した。

[1]フェノールフタレインの1.15質量%とエチルアルコールの62.23質量%と水36.62質量%からなるフェノールフタレイン溶液を滴下した後、1秒間フェノールフタレインの変色に基づく着色がないことを特徴とする高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子。

[2]フェノールフタレインの1.15質量%とエチルアルコールの62.23質量%と水36.62質量%からなるフェノールフタレイン溶液を滴下して1秒後の色が、RGB256階調表記で、R=245~255、G=243~255、B=245~255であることを特徴とする高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子。

[0009] [3]炭酸水素ナトリウム結晶粒子を温度40~95℃に加熱した状態で、当該温度における相対湿度が5~95%、二酸化炭素ガス分圧が0.05~0.5MPaである加湿した二酸化炭素ガスに接触させる重炭酸化処理を行うことを特徴とする高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造方法。

[4]前記重炭酸化処理後、水蒸気分圧が0.9kPa以下、二酸化炭素ガス分圧が0.05~0.5MPaの乾燥した二酸化炭素ガスに接触させる乾燥処理を行う[3]に記載の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造方法。

### 発明の効果

[0010] 本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、耐固結性及び耐熱分解性に優れる。また、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造方法は、結晶粒子の表面も極めて高純度の炭酸水素ナトリウムであって、耐固結性及び耐熱分解性に優れた炭酸水素ナトリウム結晶粒子を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]炭酸水素ナトリウムの加熱分解性の試験結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] [高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子]

本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、結晶粒子の内部及び表面が、実質的に炭酸水素ナトリウムから構成されている。

一般に、炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、結晶であるため、製造原料に重金属、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩素等の不純物がなければ、その内部はほぼ純粋な炭酸水素ナトリウムとなる。一方、表面は、製造工程で不可避の乾燥工程に起因して、ソーダ灰成分となりやすい。

これに対して、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、結晶粒子の内部だけでなく、表面近傍の組成も実質的に炭酸水素ナトリウムからなる、炭酸ナトリウム結晶粒子である。

[0013] 結晶粒子表面のソーダ灰分を測定する方法としては、無水メタノール中で炭酸水素ナトリウム結晶粒子を攪拌してこれらの表面における成分を抽出して、得られた抽出液を塩酸溶液で滴定してその成分を知る方法(以下「無水メタノール抽出法」という。)がある。この方法は特許文献1でも採用されており、現状の技術水準ではこの分析方法が最も精度が高く微量のソーダ灰成分を検出できると考えられる。

しかしながら、無水メタノール抽出法は、ソーダ灰成分であるが無水メタノールに抽出されないウェグシャイダー塩は測定できない。また、そのウェグシャイダー塩を除くソーダ灰成分の検出限界は、炭酸ナトリウム無水塩に換算して0.01質量%である。

これに対して、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、表面に、ウェグシャイダー塩を含むソーダ灰成分を実質的に有さず、無水メタノール抽出法で測定した場合は、炭酸ナトリウム無水塩に換算して0.01質量%未満となる。

したがって、無水メタノール抽出法の測定値を用いて、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子を特定することはできない。

[0014] そのため、本発明者は、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面組成を客観的に示すために、フェノールフタレインの水-エチルアルコール溶液を滴下する方法(以下「PP法」という。)を創出し、このPP法によって、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子を

特定することとした。

すなわち、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、フェノールフタレインの1.15質量%とエチルアルコールの62.23質量%と水36.62質量%からなるフェノールフタレイン溶液(以下「PP溶液」という場合がある。)を滴下した後、1秒間フェノールフタレインの変色に基づく着色がない極めて高純度の炭酸水素ナトリウム結晶粒子である。

PP法の方法を具体的に説明すると、まずサンプル5~20gをガラス板状に円錐形をなすように置き、その頂点部分をスパチュラで押しつぶし、上部に直径1~3cmの平らな部分を作る。ここにPP溶液をスポイトで1~3滴を滴下する。そして、滴下直後からの色相の変化を観察する。

[0015] フェノールフタレインはアルカリ性で赤~赤紫に呈色し、変色のpH域は8.3~10.0である。よってフェノールフタレインの変色に基づく着色がないということは、結晶粒子表面に接したPP溶液のpHが8.3未満であることを示す。ソーダ灰成分がPP溶液に溶解するとpH8.3を越えるので、着色しないということは、結晶粒子表面にソーダ灰成分を実質的に含まないことを示す。なお、PP溶液は水を含むためにウェグシャイダー塩も溶解でき、ウェグシャイダー塩を含めたソーダ灰成分全体を検出できる。

[0016] なお、滴下した後1秒間と決めたのは、無水メタノール抽出法では測定できない微量のソーダ灰成分が存在するだけでも、直ちにフェノールフタレインの変色に基づく着色が生じ、1秒間で充分検出できるからである。

また、滴下した後、あまりに長時間放置すると、ソーダ灰成分が存在しなくても着色してしまうからである。これは、水に溶けた炭酸水素ナトリウム成分が二酸化炭素を放出して分解していき、次第にpHが上昇することによる。

また、PP溶液の組成を「フェノールフタレインの1.15質量%とエチルアルコールの62.23質量%と水36.62質量%からなる」と規定したのは、滴下1秒後の着色の程度に影響を与える条件を特定することにより、結晶粒子表面のソーダ灰成分の含有量が同じであれば再現性ある測定結果が得られるようにしたものである。

PP法の測定時の温度は室温であれば良い。10~30℃であれば好ましい。

[0017] 本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、PP溶液を滴下した後、5秒間フェ

ノールフタレインの変色に基づく着色がないことが好ましく、10秒間フェノールフタレインの変色に基づく着色がないことがより好ましい。より長時間に亘り着色しないほど結晶粒子表面における炭酸水素ナトリウムの純度が高く、より高い耐固結性と耐熱分解性が得られる。

[0018] また、「フェノールフタレインにより着色しない」ことをより客観的に表現するため、RGB256階調表記を用いることとした。ここで、RGB値は、RGB表色系における各原色の混色割合を示し、また、RGB表色系は、相互に独立する3つの原色(R、G、B)を加法混色することによって表色する色表示方法である。

すなわち、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、PP溶液を滴下して1秒後の色が、RGB256階調表記で、 $R=245\sim 255$ かつ $G=243\sim 255$ かつ $B=245\sim 255$ である。以下単に「 $R=245\sim 255$ 、 $G=243\sim 255$ 、 $B=245\sim 255$ 」と記載する。

RGB256階調表記では、PP溶液の着色が濃くなるほどGの値が減少する。Gが243以上であれば、ソーダ灰成分が実質的に存在しないことが確認できる。

[0019] RGB256階調は、他の指標から間接的に評価してもよい。例えば、ジーイー企画センター社の色見本「カラーファン」(2000年2月27日発行、ISBN4-921062-03-X)の色番号の601番は、RGB256階調表記で $R=255$ 、 $G=242$ 、 $B=255$ である。また、色番号の602番は、RGB256階調表記で $R=255$ 、 $G=230$ 、 $B=255$ である。したがって、この色見本を用いて、色番号の601番より薄い色調であれば、 $R=245\sim 255$ 、 $G=243\sim 255$ 、 $B=245\sim 255$ を満たしていることになる。

その他、プロセスカラー値、HTML用16進数等の指標で評価しても、RGB256階調に換算することができる。なお、前記色見本「カラーファン」によると、色番号601番はプロセスカラー値で $C=0$ 、 $M=5$ 、 $Y=0$ で、HTML用16進数(ウェブカラーチャート)では、16進数表記で $R=FF$ 、 $G=F2$ 、 $B=FF$ である。一方、色番号で602番はプロセスカラー値で $C=0$ 、 $M=10$ 、 $Y=0$ で、HTML用16進数で、16進数表記で $R=FF$ 、 $G=E6$ 、 $B=FF$ である。したがって、この色見本を用いて、色番号601より薄い色相であるならば、プロセスカラー値で $C=0$ 、 $Y=0$ 、でMが5未満、あるいはHTML用16進数で、16進数表記で $R=FF$ 、 $B=FF$ で、GがF3以上であることを満

たしていることとなる。

[0020] 本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、耐固結性の効果が大きいことから、実質的に単一結晶粒子として存在していることが好ましい。単一結晶粒子か否かの判断は肉眼でも可能であるが、光学顕微鏡を用いれば容易に判断できる。ここで実質的に単一結晶粒子であるとは、光学顕微鏡観察や走査型電子顕微鏡で観察した際に、70%以上で凝集が認められないことをいう。より好ましくは80%以上である。さらに好ましくは90%以上である。

本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の形状に特に限定はないが、耐固結性の効果が大きいことから、板状、立方体状、棒柱状のものが好ましい。本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子の形状やその凝集物の形状は光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で観察して判断できる。

[0021] 本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、いずれの平均粒子径を有するものでも耐固結性及び耐熱分解性向上の効果を有する。ここで、平均粒子径とは質量基準の平均粒子径であり、質量基準の累積粒度分布で50%の粒子径として定義される。具体的には、JIS Z 8801-1に規定する篩分け法(以下、「篩分け法」という)に従って、ロータップ型篩振盪機を用いて測定される。

[0022] 本発明が耐固結性の効果を発揮する好ましい平均粒子径は5~500  $\mu\text{m}$ であり、10~300  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒子径が500  $\mu\text{m}$ を越えると、結晶の質量の影響が大きくなり重力によって崩れやすくなるので本発明の効果の寄与が相対的に低下する。

一方、平均粒子径が10  $\mu\text{m}$ を下回るとファンデルワールス力等の粒子間力の影響により凝集し、さらには粒子の単位容積当りの粒子同士の接触点数が増加するため、本質的に固結しやすい微粉体となるので、本発明の効果が低下する場合がある。

[0023] 本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、耐固結性及び耐熱分解性に優れる。これは、分解開始の起点となる結晶表面が高純度の炭酸水素ナトリウムであることから結晶性が高く、熱力学的に安定性が高いためであると考えられる。すなわち、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、ソーダ灰成分に変化する際の活

性化エネルギーが従来の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に比して高いため、変化に伴って生じる固結が抑制されているものと考えられる。また、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、分解する際の活性化エネルギーが従来の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に比して高いため、加熱条件下でも容易に分解しないものと考えられる。

例えば、窒素ガス中で加熱した際の耐熱分解性が優れることに関しては、Takeo Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1881 (1965)に記載の、小澤丈夫による活性化エネルギーの測定方法によって、活性化エネルギーが高いこととして確認できる。

[0024] [高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造方法]

本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、原料となる炭酸水素ナトリウム結晶粒子(以下「原料結晶粒子」という場合がある。)を加湿した二酸化炭素ガスに接触させる重炭酸化処理を行うことによって製造できる。また、重炭酸化処理後に乾燥処理を行うことにより、粉末状とすることができる。

[0025] (原料結晶粒子)

本発明に使用する原料結晶粒子は、湿潤していても、乾燥した粉末状であってもよい。湿潤している場合の水分量は、乾燥基準で30質量%以下が好ましい。水分量が多くスラリー状等であると、その後の処理において、凝集した粒子を生成しやすくなるので好ましくない。

後述のごとく、原料結晶粒子の製造では、製造工程において炭酸水素ナトリウム結晶粒子の晶析工程後に固液分離し、湿潤した炭酸水素ナトリウム結晶粒子を工程品として得て、これを乾燥している。

湿潤していれば、原料結晶粒子の製造工程中の乾燥工程と本発明の製造方法を一連の工程として行うことができるので、製造工程が簡略化できる。また、製造工程品である湿潤した炭酸水素ナトリウムを乾燥させることなく用いるので、製造時に使用するエネルギーも削減することができる。

また、市販の粉末状炭酸水素ナトリウムを原料結晶粒子として利用することもできる。

なお、粉末状の原料結晶粒子を、好ましくは乾燥基準で水分含有量40質量%以

下、より好ましくは30質量%以下の範囲で湿潤させてから加湿した二酸化炭素ガスで処理に供する場合も本発明の製造方法に含まれる。

すなわち、原料結晶粒子は、従来の製造方法による市販の粉末状炭酸水素ナトリウムでも、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造工程における工程品でもよい。

[0026] 湿潤した原料結晶粒子は、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の通常の製法に従って製造することができる。例えば、水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムの水溶液に二酸化炭素ガスを通気することにより、炭酸水素ナトリウムを結晶として析出させたスラリーを得(晶析工程)、このスラリーを濾過や遠心分離により固液分離することにより、湿潤した炭酸水素ナトリウム結晶粒子が得られる(固液分離工程)。なお、晶析工程に使用する二酸化炭素ガスは、循環使用してもよい。

[0027] ここで用いる水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウム、及び二酸化炭素ガスとしては、不純物をできるだけ含まないものを使用することが好ましい。必要に応じて、使用時に精製してもよい。

不純物としては、鉄や鉛などの重金属、ヒ素、塩化ナトリウムなどの塩化物、硫酸根、硫黄、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、有機化学物質などが挙げられる。

[0028] イオン交換膜電解で得られる水酸化ナトリウムは、高純度品が得やすく、原料として好ましい。精製方法としては、液体原料(水酸化ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液)および気体原料(二酸化炭素ガス)とも固体の不純物は精密濾過等により除去できる。また、液体原料中にイオン化している不純物は水酸化物や硫化物として固体化して精密濾過等により除去することができる。気体原料中に気化している不純物はスクラバー等により炭酸ナトリウム希薄水溶液と接触させたり、活性炭やゼオライトに吸着させたりすること等により除去できる。

[0029] 固液分離工程後の、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の水分含有量は、乾燥基準で10質量%が好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%付近であることが特に好ましい。

水分含有量が低いほど、母液中のソーダ灰成分が、炭酸水素ナトリウムの結晶粒子に付着することを防止できるので、高純度の炭酸水素ナトリウムの結晶粒子を得や

すい。特に3質量%付近とすることにより、母液の影響を実質的に排除できると共に、乾燥に要するエネルギーを削減することができる。

固液分離した後には、水洗(ケーキリンス)することが好ましい。これにより、炭酸水素ナトリウム結晶粒子に付着した炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムとの水溶液(以下「母液」という場合がある。)を除去することができる。

[0030] 市販の粉末状炭酸水素ナトリウムは、ここまでの工程の後に乾燥処理が行われて製品化されている。

乾燥処理においては、ソーダハンドブック(日本ソーダ工業会発行、1975年1月30日発行、105～106ページ)に記載されているように、分解を押さえるために二酸化炭素ガスを加えて乾燥することが好ましい。また、米国化学会モノグラフシリーズ、「MANUFACTURE OF SODA」第2版、XVIII章、Manufacture of Refined Sodium Bicarbonate、282頁、(Reinhold Publishing社発行、1942)に示されているごとく、乾燥では二酸化炭素ガスではなく空気を使用して乾燥してもよい。

市販の粉末状炭酸水素ナトリウムは、使用目的に応じた粉体性状となるように、分級あるいは粉砕されている。

[0031] (重炭酸化処理)

重炭酸化処理は、原料結晶粒子表面のソーダ灰成分を炭酸水素ナトリウムにする処理である。重炭酸化処理は、原料結晶粒子を温度40～95℃に加熱した状態で、当該温度における相対湿度が5～95%、二酸化炭素ガス分圧が0.05～0.5MPaである加湿した二酸化炭素ガスに接触させる(加湿した二酸化炭素ガスを原料結晶粒子中に通気することにより行う)。

[0032] ここで、処理されている原料結晶粒子の温度は、50～90℃であることがより好ましく、60～80℃であることがさらに好ましい。

温度が高いほど、ソーダ灰成分を炭酸水素ナトリウムに変化させる反応が進みやすい。一方、温度を高くしすぎないことにより、重炭酸化処理中に炭酸水素ナトリウムが分解することを抑制できる。温度が高すぎると、二酸化炭素ガスの分圧をより高くしなくてはならず処理設備の耐圧性を高くする必要が生じるため好ましくない。

[0033] また、加湿した二酸化炭素ガスの処理されている原料結晶粒子の温度における相

対湿度は、10～90%であることがより好ましく、15～88%であることがより好ましい。

相対湿度が高いほど、ソーダ灰成分を炭酸水素ナトリウムに変化させる反応が進みやすい。一方、相対湿度を高くしすぎないことにより、処理設備内部や処理設備に接続される配管内の結露を抑制できる。

[0034] また、二酸化炭素ガス分圧は、0.06～0.3MPaであることがより好ましく、0.07～0.1MPaであることがさらに好ましい。

二酸化炭素ガス分圧は高いほど、ソーダ灰成分を炭酸水素ナトリウムに変化させる反応が進みやすい。一方、二酸化炭素ガス分圧を高くしすぎないことにより、処理設備や処理設備に接続される配管の耐圧性を高めるためのコストアップを回避できる。

[0035] 加湿した二酸化炭素ガス中には、炭酸水素ナトリウムと反応しないガスであれば、他のガスを共存させることができる。例えば、空気、窒素、酸素を共存させることができる。これに対して、塩化水素ガス、酸化硫黄ガスのような酸性ガスは、炭酸水素ナトリウムと反応してしまうので共存させるべきでない。

処理時間は20分～10時間が好ましく、30分～5時間がより好ましい。処理時間が長いほど、ソーダ灰成分を炭酸水素ナトリウムに変化させる反応を充分に行える。一方、処理時間を長くしすぎないことにより、設備の大型化やコストアップを回避できる。なお、必要な処理時間は、処理すべき原料結晶粒子と加湿した二酸化炭素ガスとの接触効率や、原料結晶粒子表面のソーダ灰成分の量によって増減する。

[0036] 処理されている原料結晶粒子の温度は、加湿した二酸化炭素ガスを加熱し、このガスとの直接熱交換により調整される。あるいは処理設備がロータリードライヤー形式であれば、本体壁や内部の多管式熱交換器との間接熱交換により調整できる。

加湿した二酸化炭素ガスは、処理設備内に供給後循環させ、繰り返し利用することが好ましい。この場合、加湿した二酸化炭素ガスを循環させる循環経路中に、調温手段や、調湿手段を設けることが好ましい。この循環経路には、さらに、排気経路及び／又は給気経路を設けてもよい。排気や給気は圧力調整やガス組成の調整のために使用する。処理すべき原料結晶粒子に同伴する水分や窒素ガスなどが循環経路に蓄積すれば排気する。給気経路からは二酸化炭素ガスや水蒸気などが供給される。調温手段としては、例えば熱交換器が使用できる。調湿手段は、除湿器及び

／又は加湿器である。処理設備に供給される原料結晶粒子の水分含有量や給気や排気の量や組成に応じて、除湿器や加湿器を使用して調湿を行う。

[0037] 重炭酸化処理では、循環ガスの排出を抑えるよう調整すれば、二酸化炭素ガスの消費量は少なくなるので、重炭酸化処理により、原料結晶粒子表面のソーダ灰成分を炭酸水素ナトリウムに変化させる反応における二酸化炭素ガスの利用率を高くできる。

[0038] (乾燥処理)

乾燥処理には、パドル混合機と間接冷却ジャケットを有した円筒形の冷却装置や、冷却ディスクを有した円筒形の冷却装置や、流動層や、ロータリードライヤーや、フラッシュドライヤーなど種々の装置が好適に使用できる。

乾燥処理は、好ましくは30～95℃、より好ましくは40～85℃の温度にて行われる。乾燥処理は重炭酸化処理後の原料結晶粒子を、乾燥した二酸化炭素ガスに接触させる(乾燥した二酸化炭素ガスを原料結晶粒子中に通気する)ことによって行う。この乾燥処理により、乾燥した炭酸水素ナトリウム結晶粒子が得られる。乾燥した二酸化炭素ガスは、水蒸気分圧0.9kPa以下、二酸化炭素ガス分圧0.05～0.5MPaであることが好ましい。

[0039] 水蒸気分圧0.9kPaは露点で5℃に相当する。水蒸気分圧は、0.6kPa(露点で0℃)以下であることがより好ましい。

二酸化炭素ガスの乾燥程度は露点で5℃(水蒸気分圧で0.9kPa)以下が好ましく、より好ましくは露点で0℃(水蒸気分圧で0.6kPa)以下である。水蒸気分圧が低いほど、乾燥効率が高い。

水蒸気分圧は低いほどよい。これにより、乾燥処理の時間短縮や設備の小型化が達成できる。また、乾燥後の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に同伴する気体の湿度が低くなるので、より一層、固結しがたくできる。

[0040] 二酸化炭素ガス分圧の下限は、0.06MPaであることがより好ましく、0.08MPaであるとさらに好ましい。0.09MPa以上であることが最も好ましい。一方、上限は、0.3MPaであることがより好ましく、0.1MPaであることがさらに好ましい。

二酸化炭素ガス分圧は高いほど、乾燥中の分解を抑制しやすい。一方、二酸化炭

素ガス分圧を高くしすぎないことにより、処理設備や処理設備に接続される配管の耐圧性を高めるためのコストアップを回避できる。

[0041] 乾燥した二酸化炭素ガス中には、炭酸水素ナトリウムと反応しないガスであれば、他のガスを共存させることができる。例えば、空気、窒素、酸素を共存させることができる。これに対して、塩化水素ガス、酸化硫黄ガスのような酸性ガスは、炭酸水素ナトリウムと反応してしまうので共存させるべきでない。

乾燥した二酸化炭素ガスも、重炭酸化処理用の加湿した二酸化炭素ガスと同様に循環使用してもよい。この場合、乾燥した二酸化炭素ガスを循環させる循環経路中に、除湿器、冷却器、加熱器等を適宜設けることができる。

[0042] (冷却処理)

乾燥処理と同時に、あるいは乾燥処理後に引き続いて、冷却処理することが好ましい。具体的には、得られた炭酸水素ナトリウム結晶粒子の温度を50℃以下とすることが好ましく、40℃以下とすることがより好ましく、35℃以下とすることがさらに好ましい。

温度を下げることにより、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の分解を抑制できる。なお、5℃より低くすることは、炭酸水素ナトリウム結晶粒子が結露し水分が付着する原因となりうるので好ましくない。

冷却する設備としては、パドル混合機と間接冷却ジャケットを有した円筒形の冷却装置、冷却ディスクを有した円筒形の冷却装置などの間接冷却式のもの、並びに流動層、ロータリードライヤー、フラッシュドライヤーなどの炭酸ガス通気式のものが好適に使用できる。これら処理設備は前述の乾燥処理設備と併用できる。

[0043] 冷却時に使用する二酸化炭素ガスの乾燥程度は露点で5℃(水蒸気分圧で0.9kPa)以下が好ましく、より好ましくは露点で0℃(水蒸気分圧で0.6kPa)以下である。

二酸化炭素ガス分圧は、0.03~0.3MPaである。二酸化炭素ガス分圧の下限は、0.06MPaであることがより好ましく、0.08MPaであるとさらに好ましい。0.09MPa以上であることが最も好ましい。一方、上限は、0.2MPaであることがより好ましく、0.1MPaであることがさらに好ましい。

二酸化炭素ガス分圧は高いほど、冷却中の分解を抑制する。一方、二酸化炭素ガ

ス分圧を高くしすぎないことにより、処理設備や処理設備に接続される配管の耐圧性を高めるためのコストアップを回避できる。

[0044] 二酸化炭素を原料結晶粒子中に通気することによって冷却する場合、使用する二酸化炭素ガスの量が多くなるので、重炭酸化処理用の加湿した二酸化炭素ガスと同様に循環使用することが好ましい。この場合、二酸化炭素ガスを循環させる循環経路中に、除湿器、冷却器等を適宜設けることができる。

[0045] 冷却設備としてパドル混合機と間接冷却ジャケットを有した円筒形の冷却装置や、冷却ディスクを有した円筒形の冷却装置を使用すれば、これらは間接冷却式であるので冷媒によって炭酸水素ナトリウム結晶粒子を冷却できる。この場合、二酸化炭素ガスは、冷却中の分解を抑制するために通気する。

間接冷却式の場合、使用する二酸化炭素ガスの量が少ないので、循環しなくとも支障は無い。

[0046] 乾燥処理し冷却処理された後の炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、その後、篩分け等により分級される場合が多く、粉碎される場合も多い。これら工程においては、設備内部に二酸化炭素ガスを吹き込み、二酸化炭素ガスの雰囲気としておくとよい。炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面の炭酸水素ナトリウムの分解を極力回避するためである。

[0047] [保管]

以上によって製造された高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、直ちに二酸化炭素ガスとともに密封包装することが好ましい。炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面の炭酸水素ナトリウムの分解を極力回避するためである。

一時的に貯槽に貯留する場合は、貯槽内部に二酸化炭素ガスを吹き込み、包装時と同様の二酸化炭素ガスの雰囲気としておくとよい。冷却工程より後の工程で使用する二酸化炭素ガスは、冷却で使用する乾燥した二酸化炭素ガスと同等のガスが好ましい。すなわち露点で5℃(水蒸気分圧で0.9kPa)以下が好ましく、より好ましくは露点で0℃(水蒸気分圧で0.6kPa)以下である。

[0048] 従来の炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、二酸化炭素ガスの雰囲気中で保管すると、却って固結しやすかった。これは、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面に存在する微

量のソーダ灰成分が、封入された二酸化炭素ガスと反応して炭酸水素ナトリウムとなる過程で、炭酸水素ナトリウム結晶粒子間が架橋されてしまうためであると考えられる。

これに対して、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、二酸化炭素ガスと共に包装材料で密封した包装物(以下「密封包装物」という。)とすることにより、過酷な条件下においても長期間、耐固結性、耐熱分解性に優れた状態で保管できる。これは、炭酸水素ナトリウムがソーダ灰成分に変化する反応が二酸化炭素ガスを放出する反応であるため、二酸化炭素ガスと共に包装材料に封入することによって当該反応が抑制されるためであると考えられる。

[0049] 密封包装物は、包装材料としてJIS K 7126-1987で規定する方法で測定した二酸化炭素ガスの透過度が、 $50\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa})$ 以下である材料で形成されているものを用いる。このように、二酸化炭素ガスの透過度が低いハイバリア材料を使用することにより、包装材料内部に二酸化炭素ガスを長期間保持できる。

[0050] 包装材料の材料は、二酸化炭素ガスの透過度が、 $50\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa})$ 以下であるバリア層からなるもの、又はこのバリア層と他の層とを積層した積層シートである。二酸化炭素ガスの透過度は、より好ましくは $30\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa})$ 以下、さらに好ましくは $20\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa})$ 以下である。

ガスの透過度は一般的には酸素に関する測定値が多い。酸素ガスの透過度のみが得られている材料から選択する場合は、二酸化炭素ガス透過度は酸素ガスの透過度の3~6倍と考えるべきである。

包装材料の形態としては、袋状、スタンディングバッグ状、チューブ状、ボトル状などが採用できる。

[0051] バリア層としては、樹脂基材にアルミナあるいはシリカを蒸着した蒸着フィルム、アルミニウム薄膜、アルミニウムを樹脂基材に蒸着した蒸着フィルム、塩化ビニリデンコーティングフィルムが挙げられる。この中でも、樹脂基材にアルミナあるいはシリカを蒸着した蒸着フィルムは、透明であり、金属検知器が使用でき、焼却時に塩化水素の発生が無いので好ましい。

バリア層としてアルミニウム薄膜やアルミニウム蒸着フィルムを使用した場合は透明

性が得られない。また、金属検知器によってバリア層のアルミニウムが検出されてしまい、炭酸水素ナトリウム結晶粒子を包装した製品の出荷時に金属検知器が使用できなくなるので好ましくない。

また、バリア層として、塩化ビニリデンコーティングフィルムを使用した場合は、塩素を含有するため包装材を焼却処分すると塩化水素ガスが発生するので好ましくない。

[0052] アルミナあるいはシリカを樹脂基材に蒸着するには、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法の他にPVD (Physical Vapor Deposition) 法も使用できる。CVD法としては、プラズマCVD法が適用できる。PVD法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法が適用できる。真空蒸着法には、蒸着源の加熱方法の差異により抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波加熱法があり、何れも適用できる。また、シリカとアルミナの二元蒸着法も適用できる。

[0053] アルミナあるいはシリカを蒸着する樹脂基材としては、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、2軸延伸ナイロン (ON) フィルム、無延伸ポリプロピレン (CPP) フィルム、低密度ポリエチレン (LDPE) フィルムが挙げられる。

この内、PETフィルムとONフィルムを樹脂基材として使用することが、特に好ましい。CP、LDPEを樹脂基材として用いると、バリア性は低下するが、蒸着フィルムを単体で袋にできるのでコスト的に有利である。

[0054] 製品である炭酸水素ナトリウム結晶粒子に直接接する最内層の材質としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) フィルム、LDPEフィルム、又はCPPフィルムが挙げられる。中でもLLDPEは、ヒートシール強度に優れるので好ましい。

最内層のフィルムは、炭酸水素ナトリウム結晶粒子を変質させたり着色させたりしないよう、酸化防止剤等を含有しないことが好ましい。特に、完全無添加のLLDPEフィルムが好ましい。

また、積層シートの間層にONフィルムを使用することにより、突き刺し強度が向上する。

[0055] 積層シートの具体例としては、例えば、外側から内側に向けて、内側にアルミナあるいはシリカを蒸着したPETフィルムをバリア層として用い、次いでONフィルム、そして

最内層にLLDPEフィルムを順次ドライラミネートした積層シートが挙げられる。

この積層シートにおいて、包装を袋状やスタンディングバック状などにする場合には、PETフィルムの厚みは5～30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ONフィルムの厚みは5～30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。LLDPEフィルムの厚みは30～150  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0056] 封入する二酸化炭素ガスの分圧は、0.2～0.1MPaであることが好ましい。分圧を0.05MPa以上とすることにより、さらに上記効果が発揮しやすくより好ましい。また、0.1MPa以下とする理由は、包装材の耐圧性を高くしたり包装機器を特殊なものとしたりすることによるコストアップを回避するためである。

また、窒素、酸素等、炭酸水素ナトリウムと反応しないガスを共に封入されてもよいが、極力二酸化炭素以外のガスを共存させない方が、炭酸水素ナトリウムの分解を抑制する効果が高く維持できるので好ましい。

封入する二酸化炭素ガスの乾燥程度は、冷却で使用する乾燥した二酸化炭素ガスと同等が好ましい。すなわち、露点で5°C(水蒸気分圧で0.9kPa)以下が好ましく、より好ましくは露点で0°C(水蒸気分圧で0.6kPa)以下である。

## 実施例

[0057] [水分含有量の測定]

以下のサンプル1～5及び、サンプル1の原料として使用した旭硝子社製の炭酸水素ナトリウム結晶粒子である商品名「炭酸水素ナトリウムKF」(以下サンプル1～5と炭酸水素ナトリウムKFとを総称して「サンプル」という。)の水分含有量は、「デシケータ法」により求めた。すなわち、乾燥放冷し0.1mgまで正確に秤量した平形秤量瓶に、各サンプルの約10gを入れて総質量を0.1mgまで正確に秤量し、これをシリカゲルデシケータ内に平形秤量瓶の蓋を開けた状態で4時間放置した後、その総質量を0.1mgまで正確に秤量した。デシケータ内に放置する前と後の総質量の差を、デシケータ内に放置後のサンプルの質量で除することにより水分含有量を求めた。

[0058] [平均粒子径の測定]

サンプルの平均粒子径は前記のように、ロータップ型篩振盪機とJIS Z 8801-1

に規定する篩分け法により求めた。

[0059] [ソーダ灰成分量の測定]

サンプルのソーダ灰成分量は、無水メタノール抽出法により求める。この無水メタノール抽出法は具体的には、次のように実施する。

炭酸水素ナトリウム結晶粒子を5g秤量し、これを100mL(ミリリットル)の無水メタノールに入れ、30分間振とうする。得られた抽出液を0.1規定の濃度の塩酸でフェノールフタレインを指示薬として中和滴定する。ここで滴定に用いた0.1規定の塩酸は、水分の混入を極力減らすために、塩化水素の無水メタノール溶液か、35質量%の塩酸水溶液を無水メタノールで希釈して0.1規定の濃度に調整したものがよい。この無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分の測定では、炭酸ナトリウム無水塩に換算してソーダ灰成分量を表す。

この、無水メタノール抽出法で測定した、ソーダ灰成分からウェグシャイダー塩を除いた量を、以下「ソーダ灰成分量」という。

[0060] [PP法による着色]

サンプル1、2、5について、PP法による着色を調べた。すなわち、サンプルの10gをガラス板状に円錐形をなすように置き、その頂点部分をスパチュラで押しつぶし、上部に直径2cmの平らな部分を作った。この平らな部分に、PP溶液をスポイトで1滴を滴下し、滴下後、1秒後の色相を観察した。サンプル1については、2秒後、5秒後、10秒後の色相も観察した。

色相の観察は、ジーイー企画センター社発行の色見本「カラーファン」(2000年2月27日発行、ISBN4-921062-03-X)との比較により行った。また、サンプル1については、比較のため、PP溶液に代えて、純水をスポイトで1滴を滴下したものの対比も行った。

なお、PP溶液は、試薬特級のフェノールフタレイン粉末(関東化学、min. 98.0%)の1.0gと試薬特級のエタノールの54.2gと純水の31.9gを混合して調製した。これは、フェノールフタレインが1.15質量%、エチルアルコールが62.23質量%、水が36.62質量%に相当する。

[0061] [サンプル1]

柴田科学社製のロータリーエバポレーターR-200に3L(リットル)のナス型フラスコ(最大外径155mm)を設置し、ヒーティングバス中にナス型フラスコの底部を浸漬して加熱あるいは冷却することとした。

このナス型フラスコに、旭硝子社製の炭酸水素ナトリウムKFを1kg仕込んだ。この炭酸水素ナトリウムKFの水分含有量は0.00質量%、平均粒子径は $103\mu\text{m}$ 、無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分量は0.07質量%であった。

[0062] ナス型フラスコを $80^{\circ}\text{C}$ のヒーティングバスに浸漬した状態で30rpm(毎分30回転)にて回転させ、内部の炭酸水素ナトリウム結晶粒子を攪拌しながら、ナス型フラスコの底部から12cmの高さまで挿入した内径3mmのPTFE製のチューブから加湿した二酸化炭素ガスを吹き込み、炭酸水素ナトリウムKFと接触させる処理(重炭酸化処理)を5時間行った。

重炭酸化処理に用いた加湿した二酸化炭素ガスは、二酸化炭素ガスボンベより100容積%の濃度の二酸化炭素ガスを毎分2Lで取り出し、これを $60^{\circ}\text{C}$ に加熱した純水中をくぐらせることにより加湿、加温したものをを用いた。

処理中、ナス型フラスコ内部の炭酸水素ナトリウム結晶粒子の温度を熱電対式の温度計より測定したところ、 $75^{\circ}\text{C}$ であった。加湿した二酸化炭素ガスの相対湿度は炭酸水素ナトリウム結晶粒子の温度である $75^{\circ}\text{C}$ において52%であった。また加湿した二酸化炭素ガスの二酸化炭素の分圧は0.08MPaであった。本操作は大気圧下の操作であるので、全圧は0.1MPaである。すなわち、二酸化炭素分圧を引いた残りの0.02MPaが水蒸気分圧となっている。

[0063] 次に、ナス型フラスコを $80^{\circ}\text{C}$ のヒーティングバスに浸漬した状態のまま30rpm(毎分30回転)にて回転させ、内部の炭酸水素ナトリウム結晶粒子を攪拌しながら、ナス型フラスコの底部から12cmの高さまで挿入した内径3mmのPTFE製のチューブから乾燥した二酸化炭素ガスを吹き込み、炭酸水素ナトリウムKFと接触させる処理(乾燥処理)を1時間行った。

乾燥した二酸化炭素ガスは、二酸化炭素ガスボンベより100容積%の濃度の二酸化炭素ガスを毎分2Lで取り出したものをそのまま用いた。この二酸化炭素ガスの露点は $-76^{\circ}\text{C}$ であった。

処理中、ナス型フラスコ内部の炭酸水素ナトリウム結晶粒子の温度を熱電対式の温度計により測定したところ、75℃を維持していた。乾燥ガスの二酸化炭素ガス分圧は、大気圧下の操作で、二酸化炭素ガス濃度が100%なので0.1MPaである。

[0064] 次に、ナス型フラスコを30℃のヒーティングバスに浸漬した状態で30rpm(毎分30回転)にて回転させ、内部の炭酸水素ナトリウム結晶粒子を攪拌しながら、ナス型フラスコの底部から12cmの高さまで挿入した内径3mmのPTFE製のチューブから乾燥した二酸化炭素ガスを吹き込み、炭酸水素ナトリウム結晶粒子と接触させる処理(冷却処理)を30分間行って、サンプル1を得た。

冷却処理における乾燥した二酸化炭素ガスも、二酸化炭素ガスボンベより100容積%の濃度の二酸化炭素ガスを毎分2Lで取り出したものをそのまま用いた。この二酸化炭素ガスの露点は-76℃であった。

処理終了時、ナス型フラスコ内部の炭酸水素ナトリウム結晶粒子の温度を熱電対式の温度計により測定したところ、29℃であった。乾燥した二酸化炭素ガスの二酸化炭素ガスの分圧は、大気圧下の操作で、二酸化炭素ガス濃度が100%なので0.1MPaである。

[0065] 得られたサンプル1の水分含有量はデシケータ法で0.00質量%、平均粒子径は篩分け法で103 $\mu$ m、ソーダ灰成分量は無水メタノール抽出法で0.01質量%未満であった。PP法による着色は、1秒後、2秒後、5秒後、10秒後の何れにおいても色番号の601番より薄い色相であった。また、1秒後、2秒後、5秒後、10秒後何れにおいても、純水を滴下した場合は肉眼では判別できない程度に同様の色相であり、実質的な着色は観察されなかった。

サンプル1は、PP法による1秒後の色相が前記の色見本「カラーファン」の色番号の601番(RGB256階調表記でR=255、G=242、B=255)より薄い色調であって、R=245~255、G=243~245、B=245~255を満たしているため、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に該当する。色相に関しては、プロセスカラー値でC=0、M=5、Y=0より薄い色相、すなわちMは5未満である。また、HTML用16進数では16進数表記でR=FF、G=F2、B=FFより薄い色相、すなわちGはF3以上である。

2秒後、5秒後、10秒後何れの色相の変化も1秒後に記載の色相と同様であった。経過時間が長くなるほどフェノールフタレインによって着色しやすくなるが、本発明になるサンプル1は2秒後、5秒後、10秒後ともフェノールフタレインにより着色せず、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の表面が炭酸水素ナトリウムであることが分かる。

[0066] [サンプル2]

サンプル2は、サンプル1をステンレスバット内に薄く撒き、100℃とした箱型乾燥器内に、5分間静置することにより得た。

以下、分析及び測定方法はサンプル1と同様である。

得られたサンプル2の水分含有量は0.00質量%、平均粒子径は87 $\mu$ m、ソーダ灰成分量は0.00質量%であった。PP法による着色は、1秒後は、前記の色見本「カラーファン」602番相当であった。

サンプル2は、無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分量が0.00質量%であるが、PP法による1秒後の色相が前記の色見本「カラーファン」の色番号601番より濃い602番(RGB256階調表記でR=255、G=230、B=255)相当であって、R=245~255、G=243~255、B=245~255においてGの値を満たしていないので、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に該当しない。色相に関しては、プロセスカラー値でC=0、M=10、Y=0程度の色相、すなわちMは5以上である。HTML用16進数では16進数表記でR=FF、G=E6、B=FF相当の色相、すなわちGはF2以下である。

[0067] [サンプル3]

サンプル3は旭硝子社製の「炭酸水素ナトリウムKF」であるが、サンプル1の原料とした「炭酸水素ナトリウムKF」とは別のロットのものをを用いた。

サンプル3の水分含有量は0.00質量%、平均粒子径は109 $\mu$ m、ソーダ灰成分量は0.09質量%であった。

サンプル3は、無水メタノール抽出法によりソーダ灰成分量が0.09質量%であるので、炭酸水素ナトリウム結晶粒子表面のソーダ灰成分が多く、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に該当しない。

さらにPP法による1秒後の色相が前記の色見本「カラーファン」の色番号601番より

濃い609番 (RGB256階調表記でR=255、G=51、B=255)相当であって、R=245~255、G=243~255、B=245~255においてGの値を満たしていないので、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に該当しない。色相に関しては、プロセスカラー値でC=0、M=80、Y=0程度の色相、すなわちMは5以上である。HTML用16進数では16進数表記でR=FF、G=33、B=FF相当の色相、すなわちGはF2以下である。

[0068] [サンプル4]

サンプル4は、サンプル3をステンレスバット内に薄く撒き、100℃とした箱型乾燥器内に、5分間静置することにより得た。

サンプル4の水分含有量は0.00質量%、平均粒子径は94 μm、無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分量は0.20質量%であった。

さらにPP法による1秒後の色相が前記の色見本「カラーファン」の色番号601番より濃い611番 (RGB256階調表記でR=255、G=0、B=255)相当であって、R=245~255、G=243~255、B=245~255においてGの値を満たしていないので、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に該当しない。色相に関しては、プロセスカラー値でC=0、M=100、Y=0程度の色相、すなわちMは5以上である。HTML用16進数では16進数表記でR=FF、G=00、B=FF相当の色相、すなわちGはF2以下である。

[0069] [サンプル5]

サンプル5は、旭硝子社製の「炭酸水素ナトリウムKF」であるが、サンプル1の原料とした「炭酸水素ナトリウムKF」及びサンプル3の「炭酸水素ナトリウムKF」とは別のロットのものを用いた。

サンプル5の水分含有量は0.00質量%、平均粒子径は120 μm、ソーダ灰成分量は0.08質量%であった。PP法による着色は、1秒後は、前記の色見本「カラーファン」の601番より濃い608番相当であった。

サンプル5は、無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分量が0.08質量%であり、PP法による1秒後の色相が色番号の608番 (RGB256階調表記でR=255、G=77、B=255)相当であって、R=245~255、G=243~255、B=245~255にお

いてGの値を満たしていないので、本発明の炭酸水素ナトリウム結晶粒子に該当しない。

色相に関しては、プロセスカラー値でC=0、M=70、Y=0程度の色相、すなわちMは5以上である。HTML用16進数では16進数表記でR=FF、G=4D、B=FF相当の色相、すなわちGはF2以下である。

[0070] [固結性の評価]

「二分割セル法」によって、サンプル1、サンプル2、及びサンプル5の固結性を評価した。二分割セル法に用いる機器はホソカワミクロン社製のコヒテスター(CT-2型)を用いた。二分割セルは、上部が開口した有底筒状(カップ状)で、底面を半割にする状態で二分割できるようになっている。セルの片側は固定されており、反対側のセルを水平方向に引っ張って二分割したときの引張力が計測できるようになっている。これによって、セル内部に充填した粉体層が破断(二分割)するときの引張破断力を測定できる。後述するようにこの値から炭酸水素ナトリウム結晶粒子同士の一接点あたりの付着力を計算できるので、結晶粒子同士の付着に起因する固結を極めて定量的に評価できる。

このホソカワミクロン社製のコヒテスターに関しては、粉粒体計測ハンドブック(日本粉体工業協会、日刊工業新聞社発行、197~199ページ、1981年5月10日発行)に説明されている。

[0071] 測定の手順は、まず、二分割セルに充填する試料を秤量しておく。この量は事前に二分割セルに充填するのに適切な充填量となる質量を調査しておき、その質量の近似値とする。内径5cm、高さが2cmの二分割セルにサンプルを充填し、下面が平滑平面の962.7gの円柱状の重りを二分割セル内のサンプル層上面の上(二分割セル開口部分)に載せ(予圧密荷重 $49.05\text{g}/\text{cm}^2$ )、 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%の条件下で、24時間静置した。

静置後、二分割セルに載せた円柱状の重りを外し、サンプルの粉体層の充填高さを測定して、充填嵩密度を求めた。また、充填嵩密度から空隙率 $\epsilon$ を計算により求めた。この計算において、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の真密度は $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ とした。

[0072] そして、二分割セルの固定されていない方のセルを引っ張って、二分割セルをサンプルの粉体層と共に二分割し、そのときの引張破断力を測定した。二分割セルを分割した時の破断面積を、セルの直径5cmとサンプルの粉体層の充填高さから求め、引張破断力をこの破断面積で除することにより、サンプルの引張強度  $\sigma_z$  を得た。さらに、以下の(3)式により一接触点あたりの付着力Hを求めた。これらの結果を表1に示す。

[0073] (3)式は、以下のように求められる。まず、引っ張り強度を  $\sigma_z$  (mN/cm<sup>2</sup>)、空隙率を  $\varepsilon$  (-)、一個粒子あたりの接触点数すなわち配位数をk(-)、一接触点あたりの付着力をH(mN)、平均粒子径をd(cm)とすると、以下の(1)式が成立する。

$$\sigma_z = (1 - \varepsilon) (k) (H) / ((\pi) (d^2)) \quad (1) \text{式}$$

上記(1)式は、H. Rumpf、Agglomeration、p379~417。

Interscience、New York、(1962)、及びChemie—Ing. —Techn. 42. Jahrg . 1970/Nr. 8、p538(1970)に開示されているRumpfの方法から算出できる。

さらに、これらの文献には以下の(2)式が開示されている。

$$k \varepsilon \doteq 3. 1 \doteq \pi \quad (2) \text{式}$$

[0074] (2)式の関係をも(1)式に代入することにより、(3)式が得られ、引張強度  $\sigma_z$  と空隙率  $\varepsilon$  と炭酸水素ナトリウム結晶粒子の平均粒子径dとから、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の一接触点あたりの付着力H(mN)を求めることができる。

$$\sigma_z \doteq (1 - \varepsilon) (H) / ((\varepsilon) (d^2)) \quad (3) \text{式}$$

[0075] [表1]

サンプル No.	セルへの 充填量 (g)	充填 高密度 (g/cm <sup>3</sup> )	空隙率 $\varepsilon$ (-)	引張 破断力 (mN)	引張 強度 $\sigma_z$ (mN/cm <sup>2</sup> )	一接触点あたりの付着力 H ( $\mu$ N)
1	28. 36	1. 032	0. 535	17	2. 4	0. 3
2	33. 51	1. 067	0. 519	888	111	9. 1
3	33. 00	1. 121	0. 495	673	89. 7	12. 7

[0076] 表1に示すように、本発明の実施例であるサンプル1は、一接触点あたりの付着力が極めて小さく耐固結性に優れていることが分かった。これに対して、サンプル2は、

無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分量が0.01質量%未満であるにも関わらず、一接触点あたりの付着力はサンプル5に近いものであった。ここで一接触点あたりの付着力の単位は式(3)ではmNであるが、表1においては $\mu$ Nに変換して記載した。

以上の結果から、PP法でなければ検出できない程度の極微量のソーダ灰成分を除くことにより、耐固結性を向上できることが分かった。

[0077] [加熱分解性の評価]

本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子(サンプル1)は耐熱分解性にも優れる。以下、熱重量測定によって、サンプル1~4の加熱分解性を評価した。

熱重量測定とは試料の温度を所定のプログラムに従って変化させながら、試料の減量率を連続的に温度または時間の関数として測定する方法であって、分解の開始と終了の情報及び分解による減量の情報を得ることができる。

熱重量測定は極めて高感度の天秤によって質量変化を測定するので、高精度の測定が可能である。さらには、サンプルを入れるサンプルホルダーの熱容量が小さいこと、および測定に必要なサンプルの質量が少なくて済むことから、加熱による分解の斑が発生しにくくなるので再現性も高い。

[0078] 本実施例では、熱重量測定装置(Thermogravimetry Analyzer)として、エアアイナノテクノロジー社製の示差熱熱重量同時測定装置TG/DTA6200を使用した。

まず、サンプルの60mgを秤量して、白金製の試料容器であるサンプルパンに入れて蓋を乗せた後に直ちにサンプルシーラーを用いて密閉する。そして測定直前に蓋に孔を明けて、熱重量測定装置のサンプルホルダーにセットした。これによって吸湿等によるサンプルの変質を防止できる。重量の基準物質としては、ペレット状に成型したサファイアを使用し、雰囲気ガスとしては、乾燥窒素ガス(流量50mL/分)を使用した。

サンプルを毎分1.0°Cで昇温し、その加熱分解による質量減少率[減量TG(%)]を測定した。結果を図1に示す。

[0079] 図1に示すように、本発明の実施例であるサンプル1の分解開始温度が高く、分解

速度が遅いことが分かった。これに対して、サンプル2は、無水メタノール抽出法によるソーダ灰成分量が0.01質量%未満であるにも関わらず、サンプル1よりも分解開始温度が低く、分解速度が速かった。さらに、サンプル2~4を比較して分かるように、ソーダ灰成分量が高い程、分解開始温度が低く、分解速度が速かった。

これにより、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は、高い耐加熱分解性を有することが分かった。

またその分解しやすさの順序とPP法の着色の濃い程度の順序とは整合している。

発明者らは、炭酸水素ナトリウム結晶粒子表面の、無水メタノール抽出法では測定できない微量のソーダ灰成分が、加熱分解性を促進すると推測している。また、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子は結晶として完全であるので加熱分解しにくくなると推測している。さらに、無水メタノール抽出法では検出できない程度の極微量のソーダ灰成分であっても、PP法では検出でき、その微量のソーダ灰成分を表面含む炭酸水素ナトリウム結晶粒子は加熱分解性が促進されてしまうことが分かった。

[0080] [炭酸水素ナトリウム結晶粒子の包装物]

本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子を良好に保管できる包装材について検討した。

[0081] (実験例)

最外層にPVD法によりアルミナの透明蒸着を施した厚み12 $\mu$ mのPETフィルムを蒸着層を内側として使用し、中間層に厚み15 $\mu$ mのONを使用し、炭酸水素ナトリウム結晶粒子の接する最内層には厚み70 $\mu$ mの完全無添加のLLDPEフィルムをドライミネート積層した積層材を本実験例の包装材料とした。

この包装材料の二酸化炭素ガスの透過度は、JIS K 7126-1987で規定する方法において、15mL/(m<sup>2</sup>・24h・MPa)であった。この包装材料で縦200mm、横300mmの袋を作成した。

この袋に、サンプル1の1kgを秤量して、前記二酸化炭素ガスボンベからの乾燥した二酸化炭素ガスを袋底部に吹き込みつつ充填してヒートシールにより密閉した。これを25℃で相対湿度85%の雰囲気中に1ヶ月間静置保管した。

[0082] (比較実験例)

120  $\mu$  mの完全無添加のLLDPEフィルム製の包装袋を比較例の包装材料とした。

この包装材料の二酸化炭素ガスの透過度は、JIS K 7126-1987で規定する方法において、880mL/(m<sup>2</sup>・24h・MPa)であった。この包装材料で縦200mm、横300mmの袋を作成した。

この袋に、サンプル1の1kgを秤量して、二酸化炭素ガスを袋底部に吹き込みつつ充填してヒートシールにより密閉した。これを25℃で相対湿度85%の雰囲気中に1ヶ月間静置保管した。

[0083] (結果)

実験例では、静置保管後に固結の発生は見られなかった。これに対して、比較実験例では、二酸化炭素ガスがLLDPEフィルムを透過して袋から抜けて、真空パックしたような状態となっており、全体の1割が塊状となっていた。なお、何れの製品も、包装材料に起因する、黄変などの着色は無かった。

この結果から、二酸化炭素ガスの透過度が低い包装材を使用して、二酸化炭素ガスと共に密封すれば、本発明の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子を、耐固結性に優れた状態で保管できることが分かった。

産業上の利用可能性

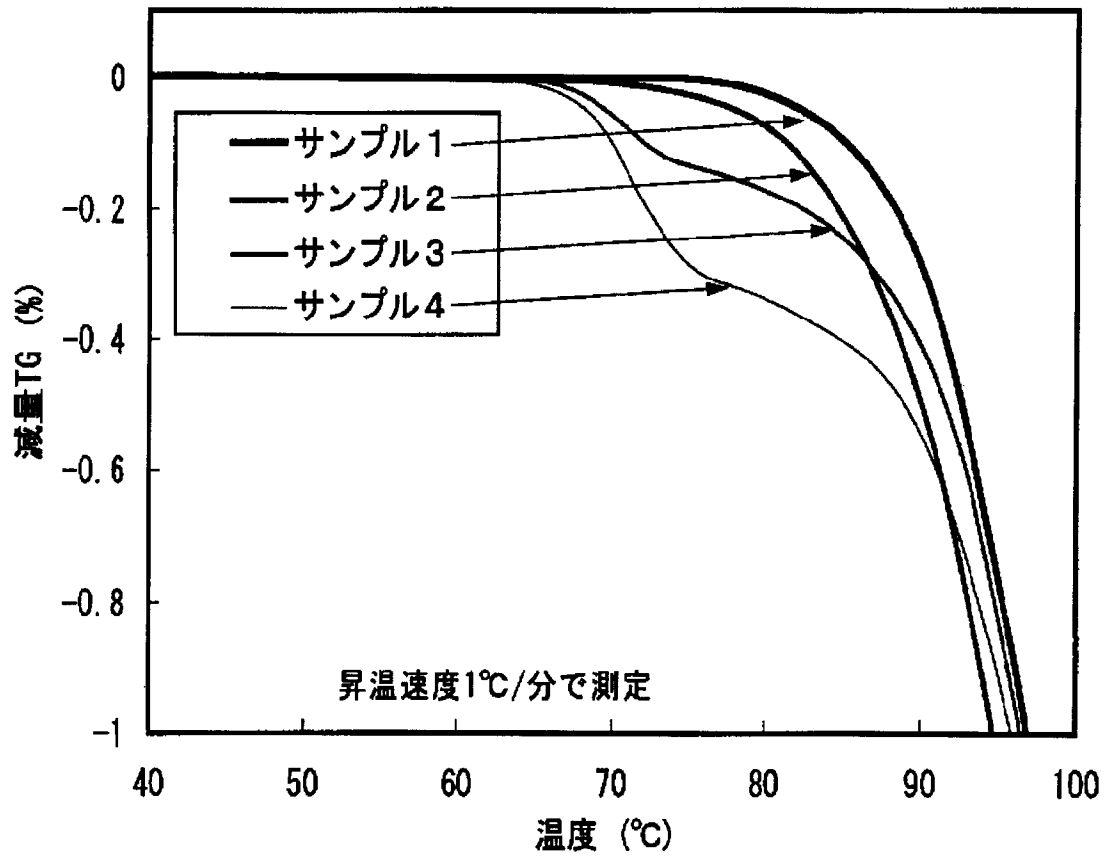
[0084] 本発明の炭酸水素ナトリウムは純度が極めて高いため、特に医薬品用途や半導体用途等のように、炭酸水素ナトリウムとして高純度が要求される分野の用途にも利用可能である。

なお、2006年3月15日に出願された日本特許出願2006-71191号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [1] フェノールフタレインの1.15質量%とエチルアルコールの62.23質量%と水36.62質量%からなるフェノールフタレイン溶液を滴下した後、1秒間フェノールフタレインの変色に基づく着色がないことを特徴とする高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子。
- [2] フェノールフタレインの1.15質量%とエチルアルコールの62.23質量%と水36.62質量%からなるフェノールフタレイン溶液を滴下して1秒後の色が、RGB256階調表記で、R=245~255、G=243~255、B=245~255であることを特徴とする高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子。
- [3] 炭酸水素ナトリウム結晶粒子を温度40~95℃に加熱した状態で、当該温度における相対湿度が5~95%、二酸化炭素ガス分圧が0.05~0.5MPaである加湿した二酸化炭素ガスに接触させる重炭酸化処理を行うことを特徴とする高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造方法。
- [4] 前記重炭酸化処理後、水蒸気分圧が0.9kPa以下、二酸化炭素ガス分圧が0.05~0.5MPaの乾燥した二酸化炭素ガスに接触させる乾燥処理を行う請求項3に記載の高純度炭酸水素ナトリウム結晶粒子の製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/051646

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01D7/42 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01D7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/004003 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Claims; Par. Nos. [0027] to [0032]; examples; table 3; Fig. 1 & EP 1770066 A1	1-4
A	JP 2003-104722 A (Tosoh Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2-275714 A (Kao Corp.), 09 November, 1990 (09.11.90), Claims; examples & DE 69012593 C	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 April, 2007 (23.04.07)

Date of mailing of the international search report  
15 May, 2007 (15.05.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01D7/42(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01D7/42		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2006/004003 A1 (旭硝子株式会社) 2006.01.12, 特許請求の範囲, [0027] - [0032], 実施例, 表 3, 図 1 & EP 1770066 A1	1-4
A	JP 2003-104722 A (東ソー株式会社) 2003.04.09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2-275714 A (花王株式会社) 1990.11.09, 特許請求の範囲, 実施 例 & DE 69012593 C	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.04.2007	国際調査報告の発送日 15.05.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9343