(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 834**

(51) Int. Cl.:
B01F 17/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **99912637 .8**
(96) Fecha de presentación : **17.03.1999**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1064085**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2001**

(54) Título: **Procedimiento para producir gránulos de guar extruidos con humectabilidad mejorada.**

(30) Prioridad: **20.03.1998 US 78846 P**
09.03.1999 US 265008

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(73) Titular/es: **RHODIA Inc.**
259 Prospect Plains Road
Cranbury, New Jersey 08512-7500, US

(72) Inventor/es: **Stern, Alan, Joseph**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir gránulos de guar extruidos con humectabilidad mejorada.

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de guar con características de humectabilidad mejoradas y dispersabilidad y solubilidad mejoradas en medios acuosos.

Los hidrocoloides son materiales coloidales hidrófilos usados particularmente en la industria alimentaria, farmacéutica, de los revestimientos, minera, petrolera, de la pintura, textil, papelera, agrícola y de productos de cuidado personal, como agentes emulsionantes, espesantes y gelificantes. Absorben fácilmente agua, aumentando así la viscosidad y comunicando suavidad y textura corporal a los productos. Entre los hidrocoloides usados están los tipos naturales, tales como exudados de plantas, tales como la goma arábiga, extractos de algas tales como el agar, gomas o mucílagos de semillas de plantas, tales como la goma guar, granos de cereales tales como almidones, gomas de fermentación tales como el dextrano, y productos animales tales como la gelatina, y los tipos semisintéticos, tales como celulosas modificadas y almidones modificados. El hidrocoloide más significativo ha sido la goma guar.

Estos hidrocoloides están disponibles, de manera general, en forma de polvos. En el uso, estos polvos se mezclan generalmente con agua para su uso posterior en la producción de una amplia variedad de productos. Sin embargo, la capacidad de estos hidrocoloides de absorber agua fácilmente ha llevado a una amplia variedad de problemas, particularmente con respecto a la humectabilidad de los polvos del hidrocoloide en agua. Por ejemplo, cuando se añaden al agua los polvos en masa, el polvo tiende a flotar sobre la superficie del agua, y se agrupan, gelifican o agregan en una masa en vez de dispersarse de manera uniforme en el agua. Esto es, el hidrocoloide se gelifica muy rápidamente antes de que se disperse apropiadamente en el medio acuoso, y se produce la gelificación o agrupamiento del hidrocoloide en polvo.

Es por lo tanto un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para obtener un producto de hidrocoloide basado en un guar con características de humectabilidad y dispersabilidad mejoradas, y que evite o sustancialmente elimine los problemas de gelificación o agrupamiento asociados con su disolución en agua.

Se proporciona un producto de hidrocoloide de guar que tiene características de humectabilidad y dispersabilidad mejoradas en medio acuoso mezclando en seco, en un estado calentado, las partículas de polvo de hidrocoloide con un tensioactivo no iónico normalmente sólido, fundido. El estado de mezcla calentado es a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del tensioactivo no iónico sólido. Después de una mezcla adecuada, la mezcla resultante de partículas de polvo revestidas con tensioactivo se extruye para producir gránulos de la mezcla hidrocoloide-tensioactivo no iónico, gránulos que son enfriados hasta por debajo de la temperatura de fusión del tensioactivo no iónico para proporcionar un producto de hidrocoloide fácilmente humectable, fácilmente dispersable en agua.

La invención es aplicable a cualesquiera polvos de guar y guar modificado, tales como polvos de guar alcoxilado, especialmente tal como el JAGUAR HP8 disponible en Rhodia, Inc.

La mezcla de hidrocoloide en polvo y tensioactivo no iónico normalmente sólido en el producto granular resultante comprenderá de aproximadamente 75% a aproximadamente 85%, en peso, del hidrocoloide, y de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 15% a 20%, y más preferiblemente de aproximadamente 14% a 18%, de tensioactivo no iónico normalmente sólido, basado en el peso de la composición.

La composición puede comprender ingredientes adicionales que pueden ser requeridos u opcionales para una aplicación de uso final particular del hidrocoloide hidratado. Por ejemplo, cuando se usa como un adyuvante en formulaciones herbicidas o pesticidas ácidas, tal como en las formulaciones ROUNDUP, es necesario o deseable ajustar la disolución acuosa a un pH cercano al neutro para que el hidrocoloide no se hidrate demasiado rápidamente. Para este propósito puede estar presente una sal básica ajustadora del pH tal como el carbonato de sodio, en una cantidad adecuada, generalmente en una cantidad de hasta aproximadamente 7% en peso.

En un entorno excesivamente alcalino, el hidrocoloide se hidratará demasiado lentamente, y por lo tanto puede estar presente un componente ácido adecuado, tal como ácido cítrico, acético o fumárico y similares, en una cantidad de hasta aproximadamente 3% en peso.

También, es deseable incluir un agente antiespuma adecuado, tal como un agente antiespuma de silicona como el agente antiespuma de silicona con almidón encapsulado RHODORSIL EP-6703, generalmente en una cantidad de hasta aproximadamente 1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,3% a 0,8% en peso.

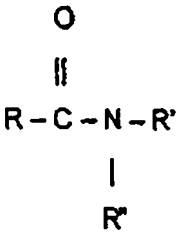
En el procedimiento de esta invención también se pueden emplear otros ingredientes opcionales, tales como, por ejemplo, tintes, colorantes, indicadores de pH y similares.

Los tensioactivos no iónicos normalmente sólidos que son útiles en el procedimiento de esta invención son aquellos que son sólidos solubles en agua o de una consistencia cerosa dura, no pegajosa, a la temperatura ambiente o superior, preferiblemente por encima de 32ºC (90ºF) y lo más preferiblemente aquellos sólidos a 49ºC (120ºF).

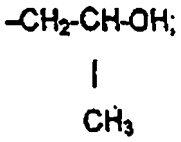
Como ejemplos de los tensioactivos no iónicos sólidos que se pueden usar en esta invención se pueden mencionar, por ejemplo:

A) Amidas tales como:

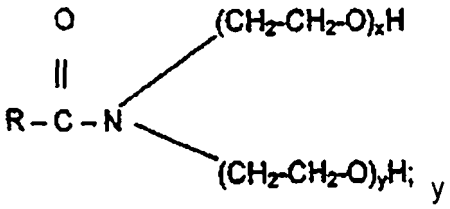
i) Alcanolamidas de la fórmula -



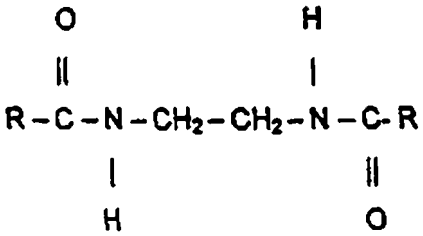
en la que R' y R" pueden ser cada uno -H, $-CH_2CH_2OH$, ó



ii) alcanolamidas etoxiladas de la fórmula -

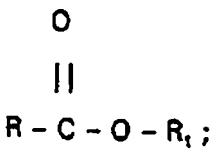


iii) etilenbisamidas de la fórmula -

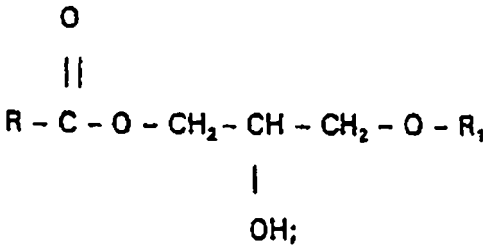


B) Ésteres tales como:

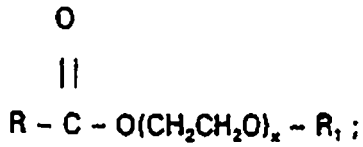
i) ésteres de ácidos grasos de la fórmula -



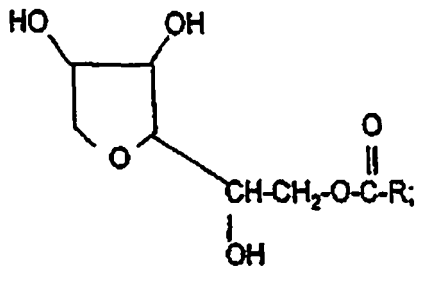
ii) ésteres de glicerol de la fórmula -



iii) monoésteres de ácidos grasos etoxilados de la fórmula -

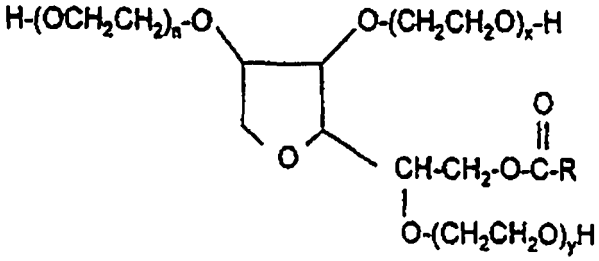


iv) ésteres de sorbitán de la fórmula -



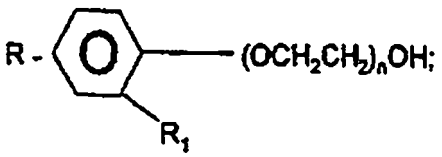
y

v) ésteres de sorbitán etoxilados de la fórmula -



C) Etoxilatos tales como:

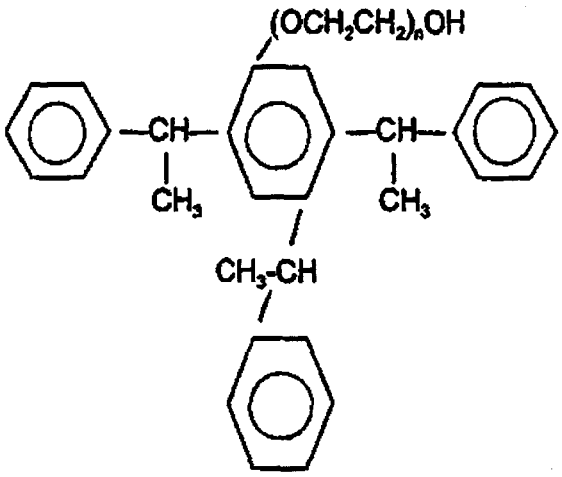
i) etoxilatos de alquilfenol de la fórmula -



ii) etoxilatos de alcohol de la fórmula -



iii) etoxilatos de tristirilfenol de la fórmula -



;

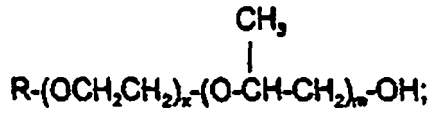
y

iv) etoxilatos de mercaptano de la fórmula -

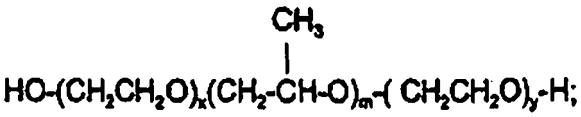


D) Copolímeros taponados terminalmente y de bloques de EO/PO tales como:

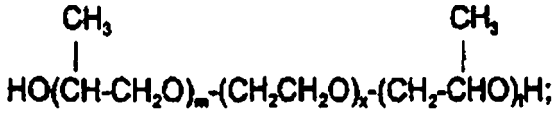
i) alcoxilatos de alcohol de la fórmula -



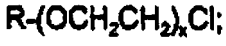
ii) copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno de la fórmula -



iii) copolímeros de la fórmula -

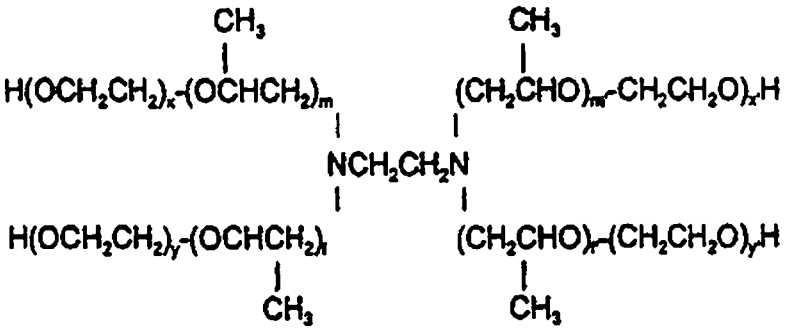


iv) etoxilatos taponados con cloro de la fórmula -

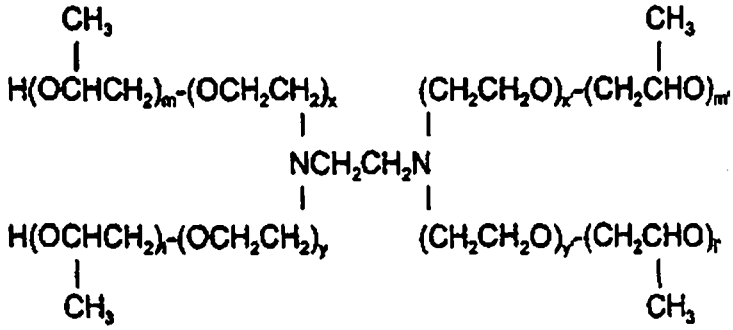


y

v) copolímeros de bloques tetrafuncionales de la fórmula -



o



en donde

R es un grupo alquilo graso, preferiblemente un grupo alquilo graso C_6-C_{22}, lo más preferiblemente un grupo alquilo graso C_8-C_{18};

R_1 es -H o un grupo alquilo graso, preferiblemente -H o un grupo alquilo graso C_6-C_{22}, lo más preferiblemente -H o un grupo alquilo graso C_8-C_{18};

x, x', y, y' y n son independientemente cada uno moles de óxido de etileno, preferiblemente de 1 a 300; lo más preferiblemente de 1 a 150; y

m, m', I y I' son independientemente cada uno moles de óxido de propileno, preferiblemente de 1 a 300; lo más preferiblemente de 1 a 150;

a condición de que el tensioactivo sea un sólido a temperatura ambiente (24ºC), y preferiblemente un sólido a 50ºC.

Se pueden usar también mezclas de uno o más de los tensioactivos. Como ejemplos de tensioactivos sólidos preferidos que son útiles en esta invención, se pueden mencionar el tensioactivo no iónico de etoxilato de alcohol lineal de cadena larga ®RHODASURF TB-970, el copolímero de bloques de EO/PO/EO no iónico ®ANTAROX F-108, el etoxilato de tristirilfenol (150) TSP-150, y el etoxilato de dinonilfenol (150) ®IGEPAL DNP-150, en donde EO es óxido de etileno y PO es óxido de propileno.

La invención encuentra aplicabilidad para un amplio intervalo de gomas guar y gomas guar modificadas, tales como goma guar alcoxilada, p.ej., la goma guar propoxilada ®JAGUAR HP-8 ó ®JAGUAR HP-120 de Rhodia, Inc.

En el procedimiento de esta invención, los ingredientes secos distintos al tensioactivo no iónico normalmente sólido se combinan o mezclan entre sí en un recipiente de mezcla adecuado para formar una mezcla esencialmente uniforme de los mismos. En un recipiente o contenedor independiente, el tensioactivo no iónico normalmente sólido se calienta hasta una temperatura por encima de su punto de fusión y el tensioactivo fundido es introducido después en una mezcla calentada de los ingredientes secos por cualquier medio adecuado, tal como por rociado, con una mezcla o combinación intensa y adecuada para revestir el polvo de hidrocoloide y otras partículas de ingredientes secos.

La formulación de polvo revestido calentada puede ser alimentada a un extrusor adecuado, y la mezcla de partículas revestidas con tensioactivo ser extruída a través del extrusor y de la boquilla del extrusor como pelets calientes,

después de lo cual los gránulos de hidrocoloide extruidos son enfriados hasta por debajo del punto de solidificación del tensioactivo ligante fundido.

El procedimiento se ejemplifica mediante los siguientes ejemplos ilustrativos, pero no limitantes.

Ejemplo 1

El siguiente procedimiento produce gránulos de guar extruidos para el uso como adyuvante para rociado agrícola.

Equipo

Mezclador calentado a alta intensidad para mezclar materiales secos, tal como un mezclador Littleford.

Extrusor LCI de cúpula doble, alternativamente extrusor LCI de tipo "EXD".

Secador de lecho fluido u otro aparato de enfriamiento.

El procedimiento global está comprendido de tres partes:

1. Los polvos son revestidos con el tensioactivo fundido.

2. La mezcla caliente de polvo y tensioactivo es extruida para formar gránulos blandos.

3. Los gránulos blandos son endurecidos por enfriamiento, usando un secador de lecho fluido que funciona con aire ambiental.

El procedimiento de mezcla se lleva a cabo cargando un mezclador Littleford con camisa, equipado con cuchillas de alta intensidad y un montaje de rociado interno, con la cantidad requerida de goma guar, carbonato de sodio y agente antiespuma. Mientras se mezcla, el material se calienta hasta 55ºC (130ºF). El (los) tensioactivo(s) se combina(n) en la relación apropiada en un recipiente con camisa de vapor sobre una celda de carga y equipado con un mezclador capaz de mezclar el (los) tensioactivo(s) fundido(s). Se usa una bomba adecuada y una tubería con trazado calorífico para bombear el (los) tensioactivo(s) fundido(s) desde el recipiente de fusión hasta el sistema de rociado del Littleford. Después de fundir y mezclar el (los) tensioactivo(s) a entre 61º y 67ºC (140 a 150ºF), el (los) tensioactivo(s) fundido(s) se introduce(n) en el mezclador Littleford por bombeo a través del sistema de rociado mientras se mezclan intensamente los polvos precalentados. El tiempo necesario para completar el ciclo es aproximadamente 20-30 minutos, dependiendo de la presión del vapor y otros factores.

La etapa de extrusión se lleva a cabo fácilmente, a condición de que la alimentación mezclada que se introduce en el extrusor se mantenga entre aproximadamente 55º y 63ºC (130º y 145ºF). Los extrusores adecuados incluyen el extrusor de doble cúpula LCI Corp. o extrusores de la serie "EXD". La abertura de la boquilla debe ser de 1,2 a 1,5 mm. Cuando los gránulos salen del extrusor están calientes y se deforman con facilidad. Si se dejan acumular en este estado, perderán su integridad, y ya no serán gránulos discretos.

Para completar el procedimiento, los gránulos blandos, recientemente formados, son enfriados hasta por debajo del punto de solidificación de los tensioactivos ligantes fundidos. De manera óptima, se debe reducir la temperatura de los gránulos a las temperaturas del aire ambiental. El método recomendado para conseguir esto es mediante el uso de un secador de lecho fluido no calentado. No se necesitan vertederos en el lecho fluido. Los gránulos entran en el lecho fluido directamente desde el extrusor y se enfrían rápidamente si se fluidiza suavemente con aire ambiental. Tras salir del secador, se hace pasar el producto a través de una criba basta (aproximadamente 8 de malla) para retirar cualesquiera grumos o aglomerados de gránulos. Después del cribado, los gránulos se envasan.

Ejemplos de formulación 2 a 11

La invención se ilustra adicionalmente mediante las siguientes formulaciones, las cuales se extruyen en gránulos de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, en las que los porcentajes son tantos por ciento en peso.

Formulaciones

Formulación 2	%
Jaguar HP-8 (guar)	75
Carbonato de sodio (polvo anhidro)	9
Rhodasurf TB-970	13
Antarox F-108	2,5
Rhodorsil EP-6703	0,5

Formulación 3	
Jaguar HP-8 (guar)	75
Carbonato de sodio (polvo anhidro)	7
Rhodasurf TB-970	13
Antarox F-108	3
fenolftaleína	2

Formulación 4	
Jaguar HP-8 (guar)	75
Carbonato de sodio (ligero)	6,5
Rhodasurf TB-970	14,5
Antarox F-108	3
rojo fenol	0,5
Rhodorsil EP-6703	0,5

Formulación 5	
Jaguar HP-8 (guar)	80
Carbonato de sodio (polvo anhidro)	7
Rhodasurf TB-970	8,5
Antarox F-88	3
Rhodorsil EP-6703	0,25
Ácido fumárico, granular	1,25

Formulación 6	
Jaguar HP-8	75
"TSP-150"	10
fosfato de sodio, dibásico	15

Formulación 7	
Uniguar 200 (guar)	85
Igepal DNP-150	15

Formulación 8	
Jaguar HP-120	85
DNP-150	10
Rhodasurf TB-970	5

Formulación de referencia 9	
Hidroxietilcelulosa (Aqualon HEC)	81,5
Antarox F-108	5,5
Rhodasurf TB-970	13

Formulación de referencia 10	
Carragenina (Viscarin SD 389)	85
Antarox F-108	5
Igepal DNP-150	10

Formulación 11	
Jaguar HP-8 (guar de calidad no COS)	75
Rhodasurf TB-970, tensioactivo en copos	14,3
Antarox F-108, tensioactivo en copos	3
Carbonato de sodio, ligero	7
Rhodorsil EP-6703 antiespuma	0,7

Formulación 12	
Jaguar HP-8	75
Carbonato de sodio, ligero	7
Antarox F-108	17,3
Rhodorsil EP-6703	0,7

Formulación 13	
Jaguar HP-8	75
Carbonato de sodio, ligero	7
Rhodasurf TB-970	17,3
Rhodorsil EP-6703	0,7

Procedimiento de ensayo para la dispersión de hidrocoloides

En un vaso de precipitados Griffin de 600 ml se ponen 500 ml de agua del grifo a 15ºC y un agitador magnético, de 5,08 x 0,95 cm (2 x 3/8 pulgadas). El vaso de precipitados se pone sobre una placa de agitación, tal como un VWR Dyla Dual, y se agita a una velocidad de 55 rpm. Se añade de una vez una muestra de un gramo de la sustancia de ensayo (gránulos de las formulaciones o polvos de hidrocoloide comparativos) al centro de la superficie del agua. El tiempo requerido para dispersar totalmente la sustancia de ensayo (gránulo o polvo) se mide con un cronómetro y se registra. En los casos en los que no ha tenido lugar esencialmente ninguna dispersión después de seis minutos, se pone fin al ensayo. Las cantidades de muestra de ensayo se normalizaron para que cada muestra de ensayo contuviera un gramo de hidrocoloide "activo". El efecto de los ácidos y las bases en la velocidad de dispersión se observó en algunos ensayos añadiendo al agua 0,5% en peso de carbonato de sodio ("ceniza de sosa") o ácido acético antes de añadir la sustancia de ensayo.

Nota: No se hizo ningún intento de medir el "tiempo de hidratación" o la viscosidad después de la hidratación completa.

Material de ensayo	Peso de la muestra (g)	Tiempo de dispersión (s)	Ácido acético/Carbonato de sodio, 0,5%
Uniguar 200*	1,00	>6:00	—
Uniguar 200*	1,03	>6:00	ácido acético
Jaguar HP-8	1,00	0:49	—
Jaguar HP-8	1,02	>6:00	ácido acético
Jaguar HP-120	1,00	0:18	—
Jaguar HP-120	1,00	0:22	—
Aqualon HEC	1,00	0:19	—
Aqualon HEC	1,00	0:19	ácido acético
Viscarin SD389	1,00	>6:00 (esencialmente infinito)	—
Viscarin SD389	1,01	2:50	carbonato de sodio
Formulación 7	1,20	0:09	—
Formulación 3	1,33	0:07	—
Formulación 4	1,33	0:08	—
Formulación 12	1,33	0:08	—
Formulación 3	1,32	0:09	ácido acético
Formulación 13	1,33	0:09	—
Formulación 2	1,35	0:07	ácido acético
Formulación 2	1,30	0:09	—
Formulación 8	1,14	0:16	ácido acético
Formulación 8	1,16	0:04	—
Formulación 11	1,35	0:07	—
Formulación de referencia 9	1,23	0:06	—
Formulación de referencia 9	1,25	0:09	ácido acético
Formulación de referencia 10	1,18	0:45	carbonato de sodio
Formulación de referencia 10	1,3	>6:00	—

* Goma guar no derivatizada

Los resultados demuestran la significativamente incrementada dispersabilidad (es decir, disminución en el tiempo de dispersión) con los granulados extruidos de las Formulaciones preparadas según esta invención, comparado con goma guar no derivatizada (®Unigar 200), goma guar derivatizada (®Jaguar HP-8 y ®Jaguar HP-120), hidroxietilcelulosa (®Aqualon HEC) y carragenina (®Viscaren SD389).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar gránulos de hidrocoloide fácilmente dispersables, fácilmente humectables, que comprende:

(1) proporcionar un tensioactivo no iónico soluble en agua que es un sólido a la temperatura ambiente o superior;

(2) fundir dicho tensioactivo sólido hasta un estado fundido y mezclar el tensioactivo fundido con partículas de hidrocoloide en polvo en un estado calentado para revestir el polvo de hidrocoloide, formando de este modo una formulación de polvo de hidrocoloide revestido con tensioactivo;

(3) extruir la formulación de polvo de hidrocoloide revestido con tensioactivo para producir gránulos de la misma, y

(4) enfriar los gránulos extruidos hasta por debajo de la temperatura de solidificación del tensioactivo;

en donde dicho hidrocoloide es un guar y el guar comprende de aproximadamente 75% a aproximadamente 85% en peso de los gránulos y el tensioactivo no iónico soluble en agua comprende de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% en peso de los gránulos.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tensioactivo no iónico soluble en agua fundido se mezcla con el hidrocoloide en polvo siendo rociado sobre partículas calentadas de hidrocoloide en polvo.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo no iónico soluble en agua es un sólido a 32ºC (90ºF).

4. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo no iónico soluble en agua es un sólido a 49ºC (120ºF).

5. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo soluble en agua es un etoxilato de alcohol lineal de cadena larga, un copolímero de bloques de EO/PO/EO no iónico, un etoxilato de tristirilfenol, un etoxilato de dinonilfenol y mezclas de los mismos, en donde EO es óxido de etileno y PO es óxido de propileno.

6. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo no iónico soluble en agua comprende de aproximadamente 14 a aproximadamente 18% en peso de los gránulos.

7. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo no iónico soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en un etoxilato de alcohol lineal de cadena larga, un copolímero de bloques de EO/PO/EO no iónico y mezclas de los mismos, en donde EO es óxido de etileno y PO es óxido de propileno.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la formulación comprende adicionalmente hasta aproximadamente 1% en peso de un agente antiespuma con las partículas de hidrocoloide en polvo de la etapa (2).

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la formulación comprende adicionalmente hasta aproximadamente 7% en peso de carbonato de sodio con las partículas de hidrocoloide en polvo de la etapa (2).