

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 11/20, C08J 3/12 // C08L 1/28		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/31710 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00080 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Januar 1998 (08.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 01 876.9 21. Januar 1997 (21.01.97) DE 197 54 064.3 5. Dezember 1997 (05.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEBER, Gunter [DE/DE]; Am Hang 1a, D-29683 Fallingb. (DE). REDEKER, Detmar [DE/DE]; Stormstrasse 19, D-29664 Walsrode (DE). KLINKSIEK, Bernd [DE/DE]; Obervolbach 10, D-51429 Bergisch Gladbach (DE). HINDERER, Jürgen [DE/DE]; Am Benthall 54, D-51381 Leverkusen (DE). ULFIK, Benno [DE/DE]; Altstadtstrasse 82, D-51379 Leverkusen (DE). (74) Anwalt: HELLFELDT, Kurt; Bayer Aktiengesellschaft, Konzernbereich RP, Patente und Lizenzen, D-51368 Leverkusen (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING FINE-PARTICLE POLYSACCHARIDE DERIVATIVES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FEINTEILIGEN POLYSACCHARIDDERIVATEN (57) Abstract The invention concerns a novel, particularly economical, process for preparing powdery polysaccharide derivatives, in particular cellulose derivatives with a thermal flocculation point. The process includes the swelling or dissolution of the polysaccharide derivative in a solvent or solvent mixture, breaking up/comminuting the swollen or dissolved polysaccharide derivative by thermal and/or mechanical liquid separation, and optionally a drying step. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein neues, besonders wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polysaccharidderivaten, insbesondere Cellulosederivaten mit thermischem Flockpunkt, wobei das Verfahren die Quellung oder Lösung des Polysaccharidderivates in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, die Zerteilung/Zerkleinerung des gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivates unter thermischer und/oder mechanischer Flüssigkeitsabtrennung und gegebenenfalls einen Trocknungsschritt umfaßt.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Polysaccharidderivaten

Die Erfindung betrifft ein neues, besonders wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polysaccharidderivaten, insbesondere Cellulosederivaten mit thermischem Flockpunkt.

Nach der Reaktion und gegebenenfalls nach der Reinigung von bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukten liegen Polysaccharidderivate in bröckeliger, stückiger oder wattiger Form vor. In dieser Form beinhalten die Polysaccharidderivate noch die durch die Rohmaterialien vorgegebenen Strukturen. So zeigen beispielsweise Celluloseether noch die faserartige Struktur des Ausgangszellstoffs. Diese Polysaccharidderivate sind so für ihren Einsatz, z.B. als in organischen und/oder wässrigen Medien lösliche Produkte, nicht geeignet.

Auch ist es notwendig, für die unterschiedlichen Einsatzgebiete bestimmte Korngrößenverteilungen, Schüttdichten, Trocknungsgrade und Viskositätsgrade einzustellen.

Grundsätzlich müssen also nahezu alle Polysaccharidderivate verdichtet, gemahlen und getrocknet werden, um sie einsatzfähig zu machen.

Zu den technisch bedeutenden Polysaccharidderivaten gehören die Cellulosederivate. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen werden z.B. beschrieben in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition (1986), Volume A5, Page 461- 488, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1987), Band E20, Makromolekulare Stoffe, Teilband 3, Seite 2048- 2076, Georg Thieme Verlag Stuttgart.

Aus der DE-C 952 264 ist ein dreistufiges Verfahren zur Überführung feuchter, faseriger Methylcellulosen in Pulver von hoher Lösegeschwindigkeit bekannt. Hier wird das 50 bis 70 Gew.-% Wasser enthaltende Produkt zuerst zu einer plastischen Masse homogenisiert und auf 10 bis 20°C gekühlt wobei man sich einer gekühlten Schne-

kenpresse bedient; anschließend wird mit einer Hammermühle gemahlen und in einem Umlufttrockner getrocknet.

5 In der EP-A 0 049 815 (= US-A 4 415 124) wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Mikropulvern aus Celluloseethern oder Cellulose beschrieben, wobei man die Produkte, die eine feinfaserige oder wollige Struktur aufweisen, zuerst in eine versprödete, verfestigte Form überführt und das so behandelte Material einer Mahlung unterwirft bis eine Korngrößenverteilung von mindestens 90 % unter 0,125 mm erreicht. In der Versprödungsstufe werden Schwing- oder Kugelmühlen, vorzugsweise
10 in gekühlter Ausführung oder Pelletpressen und in der Mahlstufe Strahl, Stift- oder Pralltellermühlen eingesetzt.

DE-A 30 32 778 nennt ein zweistufiges Verfahren zur kontinuierlichen Homogenisierung von feuchten Celluloseethern, indem man den feuchten Celluloseether einer
15 Schneid-, Prall- und Scherwirkung, erzeugt durch umlaufende Drehkörper mit verschiedenen Mantelprofilen, unterwirft, gegebenenfalls gleichzeitiger Pelletisierung der zerkleinerten Celluloseether unter Zugabe von Wasser und anschließender Trocknung der erhaltenen Pellets.

20 EP-B 0 370 447 beschreibt ein Verfahren zur produktschonenden Mahlung und gleichzeitigen Trocknung von feuchten Celluloseethern, wobei ein Celluloseether mit einer Anfangsfeuchte von 20 bis 70 Gew.-% mittels eines Transportgases befördert und gleichzeitig zu einer Schlagzerkleinerung reibzerkleinert und durch die Mahlenergie auf eine Restfeuchte von 1 bis 10 Gew.-% getrocknet wird.

25 In der EP-B 0 384 046 wird ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseetherteilchen beschrieben, umfassend das Zerkleinern in einer Hochdrehzahl-Luftstrom-Rotationsprallmühle auf eine Teilchengröße von 0,4 bis 0,035 mm von Celluloseethern mit einer Viskosität größer 100 Pa*s, bestimmt als 2%-ige wässrige Lösung bei 20°C
30 unter Verwendung eines Ubbelodhe Rohres.

JP-A 79 74855 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen, löslichen Cellulosederivaten durch Sprühtrocknung einer Lösung von löslichen Cellulosederivaten.

- 5 Die WO 96/0074 (= EP 0 767 811) nennt ein Verfahren zur Zerkleinerung von Celluloseethern, umfassend die Extrusion eines hydratisierten Celluloseethers durch Öffnungen mit einer Querschnittsfläche von $0,0075 \text{ mm}^2$ bis 1 mm^2 ($7,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ bis $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$) und Zerschneiden des so erzeugten Extrudats auf die erwünschte Länge.
- 10 Die EP-B 0 201 895 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von weitgehend nicht-faserigem CMC-Material, gekennzeichnet durch das Behandeln der faserigen CMC mit Wasser und das Gewinnen der nichtfaserigen CMC durch Zusetzen eines Nicht-lösungsmittels für die CMC.
- 15 Die bekannten Verfahren nach dem Stand der Technik sind zum großen Teil mehrstufig mit Vortrockner oder Vorversprödung bzw. -verdichtung. Weiterhin ist bei allen Verfahren die chemische und/oder thermische Belastung der Makromoleküle, besonders bei der Verarbeitung von hochviskosen, hochsubstituierten Produkten, immer noch so hoch, daß bei der Mahlung die Makromoleküle im Sinne einer Ketten-
- 20 verkleinerung abgebaut werden, was sich insbesondere durch den mehr oder minder hohen Viskositätsabbau gegenüber den eingesetzten Produkten bemerkbar macht. Außerdem verhornen die Oberflächen der durch Vorversprödung- bzw Vortrocknungsschritte behandelten Produkte. Des weiteren ist allen Verfahren der hohe Energieaufwand zur Vermahlung der Polysaccharidderivate nach Vortrocknung, -versprödung oder -verdichtung gemeinsam.
- 25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem

- gezielt Mahlungsgrade eingestellt werden können,
- 30 • keine Verhornung der Produkte auftritt,
- die Schüttdichte der Produkte erhöht wird,

4

- kein oder nur ein minimaler unerwünschter Viskositätsabbau gegenüber den Ausgangsprodukten erfolgt,
- ein gut rieselfähiges Produkt erhalten wird,
- der Feinstaubanteil im Produkt gering ist,
- 5 • der Energieaufwand, der für die Verdichtung, Trocknung und Mahlung aufgewendet werden muß, reduziert ist und
- die notwendigerweise eingetragene Energie teilweise zurückgewonnen bzw. anschließend genutzt werden kann.

10 Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß

a) ein Polysaccharidderivat in einer ausreichenden Menge Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, bevorzugt 35 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, gequollen oder gelöst wird,
15 so daß übergeordnete Strukturen, wie sie aus dem Polysaccharidausgangsmaterial resultieren weitgehend aufgehoben werden, und anschließend

b) entweder in einer Mahltrocknungsvorrichtung derart in den Festkörperzustand überführt wird, daß synergistisch einerseits durch überhitzten Dampf des entsprechenden oder eines variierten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das sich im gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivat befindet, in die Dampfphase überführt wird und andererseits das gelöste oder gequollene Polysaccharidderivat durch Phasenübergang in den Festkörper überführt wird, wobei bei diesen
20 Prozessen die Formveränderung des Polysaccharidderivates unter Überlagerung von äußeren Kräften geschieht (Heißdampfmahltrocknung, HDMT) oder durch Dispergieren in einem nichtlösendem Umgebungsmedium diskrete Partikel erzeugt und diese in nachfolgenden Zerkleinerungs- Filtrations- und Trocknungsschritten zu pulverförmigen Feststoffpartikeln gewünschter Partikelgröße und Eigenschaften verarbeitet werden, und dann
25
30

- c) gegebenenfalls in einem anschließenden Trocknungsschritt in Aggregaten gemäß dem Stand der Technik auf die gewünschte Feuchte getrocknet wird.

Überraschenderweise konnte gefunden werden, daß die mit diesem Verfahren hergestellten Polysaccharidderivate eine hohe Schüttdichte bei guter Rieselfähigkeit besitzen. Die so erzeugten Partikeln besitzen einen Formfaktor* von kleiner 5 und größer/gleich 1, wobei der überwiegende Anteil (> 50 Gew.-%) einen Formfaktor* von kleiner/gleich 2 aufweist und der Feinstaubanteil im Produkt gering ist. Es findet kein oder nur ein minimaler unerwünschter Viskositätsabbau gegenüber den Ausgangsprodukten statt. Des weiteren konnte gefunden werden, daß der Gesamtenergiebedarf der Heißdampfmahltrocknung gegenüber den Verfahren nach dem Stand der Technik verringert ist und, da das Wärmeträgergas aus überhitztem Dampf eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches besteht, die zur Mahlung eingetragene Energie sich umgewandelt in Wärmeenergie im Wärmeträgergas wiederfindet und somit genutzt oder vorteilhaft in andere Energieformen umgewandelt werden kann.

** Unter Formfaktor wird in diesem Zusammenhang das Verhältnis des größten Durchmessers zum kleinsten Durchmesser eines (im Idealfall ellipsoiden) Körpers verstanden*

Die Erfindung betrifft ein neues, besonders wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polysaccharidderivaten, insbesondere Cellulosederivaten mit thermischem Flockpunkt, wobei das Verfahren die Quellung oder Lösung des Polysaccharidderivates in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, die Zerteilung/Zerkleinerung des gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivates unter thermischer und/oder mechanischer Flüssigkeitsabtrennung und gegebenenfalls einen Trocknungsschritt umfaßt.

Die Polysaccharidderivate, die in diesem Verfahren zur Anwendung kommen sind löslich oder zumindest quellbar in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen. Sie können einen oder mehrere Substituenten der Art:

Hydroxethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Dihydroxypropyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl, hydrophobe langkettige verzweigte und nicht verzweigte Alkylreste, hydrophobe langkettige verzweigte und nicht verzweigte Alkylarylreste oder Arylalkylreste, kationische Reste, Acetat, Propionat, Butyrat, Lactat, Nitrat, Sulfat tragen;

wobei einige Reste, wie z.B. Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Dihydroxypropyl, Lactat in der Lage sind Pfröpfe zu bilden und die Substituenten der erfindungsgemäßen Polysaccharidderivate nicht auf diese Reste beschränkt sind. Typische Polysaccharidderivate sind Guarderivate, Stärkederivate, Chitin bzw. Chitosanderivate bevorzugt Cellulosederivate, wobei die erfindungsgemäßen Polysaccharidderivate nicht auf diese beschränkt sind.

Beispiele für Cellulosederivate sind Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC), Hydroxypropylhydroxyethylcellulose (HPHEC), Methylcellulose (MC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Carboxymethylcellulose (CMC), hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (hmHEC), hydrophob modifizierte Hydroxypropylcellulose (hmHPC), hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (hmEHEC), hydrophob modifizierte Carboxymethylhydroxyethylcellulose (hmCMHEC), hydrophob modifizierte Hydroxypropylhydroxyethylcellulose (hmHPHEC), hydrophob modifizierte Methylcellulose (hmMC), hydrophob modifizierte Methylhydroxypropylcellulose (hmMHPC), hydrophob modifizierte Methylhydroxyethylcellulose (hmMHEC), hydrophob modifizierte Carboxymethylmethylcellulose (hmCMMC), Sulfoethylcellulose (SEC), Hydroxyethylsulfoethylcellulose (HESEC), Hydroxypropylsulfoethylcellulose (HPSEC), Methylhydroxyethylsulfoethylcellulose (MHESEC), Methylhydroxypropylsulfoethylcellulose (MHPSEC), Hydroxyethylhydroxypropylsulfoethylcellulose (HEHPSEC), Carboxymethylsulfoethylcellulose (CMSEC), hydrophob modifizierte Sulfoethylcellulose (hmSEC), hydrophob modifizierte Hydroxyethylsulfoethylcellulose (hmHESEC), hydrophob modifizierte Hydroxypropylsulfoethylcellulose (hmHPSEC), hydrophob modifizierte Hydroxyethylhydroxypropylsulfoethylcellulose (hmHEHPSEC).

Besonders bevorzugte Cellulosederivate sind Celluloseether mit einem thermischen Flockpunkt in Wasser wie z.B. Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Hydroxypropylcellulose.

5

Lösungsmittel, die zum Quellen oder Lösen in Frage kommen, sind Lösungsmittel, die polare Gruppen, in denen die Heteroatome Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bevorzugt enthalten sind, in dem Molekül tragen. Aber auch Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe können Anwendung finden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Ester wie Ethylacetat und Butylacetat. Besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser. Der Einsatz von Lösungsmittelgemischen ist erfindungsgemäß.

10

Durch den Quell- oder Lösevorgang werden übergeordnete Strukturen, wie sie aus dem Polysaccharidausgangsmaterial resultieren, aufgehoben. So geht bei Celluloseethern beispielsweise die faserartige Struktur nahezu vollständig verloren, wobei selbstverständlich nur der Anteil des Polysaccharidderivates gequollen oder gelöst wird, dessen Derivatisierung ausreichend ist. Die so erhaltenen gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivate enthalten zu weniger als 25 bis 50 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil lösliches oder quellbares Material im Ausgangszustand, bei Cellulosederivaten im Faserzustand, bevorzugt zu weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu weniger als 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt zu weniger als 1 Gew.-%.

15

20

Das Verfahren umfaßt auch Quell- und/oder Lösevorgänge, die sich durch Zugabe eines Löser zu einem Nichtlöser des Polysaccharidderivats oder die Überführung eines Nichtlösers in einen Löser des Polysaccharidderivates z.B. durch Temperaturänderung vollziehen. Die resultierenden gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivate stellen in Abhängigkeit der Lösungsmittelmenge und des Polysaccharidderivates drucklos fließfähige Lösungen bis steife, auch unter Druck nicht fließfähige Massen dar.

25

30

Der Anteil an Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch wird so gewählt, daß eine ausreichende Quellung bzw. Lösung erreicht wird, um die übergeordneten Strukturen

aufzuheben. In einer bevorzugten Vorgehensweise sind dies 35 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bezogen auf das Gesamtgewicht.

- 5 In einer Ausführung des Verfahrens werden Polysaccharidderivate mit thermischem Flockpunkt, bevorzugt Celluloseether mit thermischem Flockpunkt in Wasser, besonders bevorzugt Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxypropylcellulose, durch Abkühlung eines lösungsmittelfeuchten, bevorzugt wasserfeuchten Filterkuchens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme zusätz-
- 10 lichen Lösungsmittels, bevorzugt Wasser, bis auf Temperaturen unterhalb des Flockpunktes gequollen oder in Lösung gebracht, so daß übergeordnete Strukturen, z.B. Faserstrukturen, weitgehend verlorengehen.

- Das gequollene oder gelöste Polysaccharidderivat wird dann in einer Mahltrocknungsvorrichtung derart in den Festkörperzustand überführt wird, daß syner-
- 15 gistisch einerseits durch überhitzten Dampf des entsprechenden oder eines variierten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das sich im gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivat befindet, in die Dampfphase überführt wird und andererseits das gelöste oder gequollene Poly-
- 20 saccharidderivat durch Phasenübergang in den Festkörper überführt wird, wobei bei diesen Prozessen die Formveränderung des Polysaccharidderivates unter Überlagerung von äußeren Kräften geschieht (Heißdampfmahltrocknung, HDMT).

- Die Zuführung des Polysaccharidderivates in die Mahltrocknungsvorrichtung kann in
- 25 Abhängigkeit der Konsistenz des zuzuführenden Materials mittels Zuführorganen gemäß dem Stand der Technik geschehen. Eine Vorzerkleinerung des zuzuführenden Stranges in Einzelstränge, welche gegebenenfalls zusätzlich in Querrichtung zerteilt werden, ist erfindungsgemäß, wobei die Einzelstränge Querschnittsflächen von größer 1 mm² aufweisen. Mit Schneckendosierern ist die Einspeisung der extrudierten
- 30 Stränge direkt auf die Mahlzone möglich. Vorteilhafterweise wird das Aufgabegut durch ein Passiersieb gedrückt und dabei zu Einzelsträngen geformt. Diese können pneumatisch in die Mahltrocknungsvorrichtung gefördert werden. In ähnlicher Weise können ein- oder zweiwellige Schneckenmaschinen mit Lochscheibenvorsatz

(Fleischwolf) verwendet werden. Mit Hilfe eines Schneidwerkes können die Endlosstränge gegebenenfalls nach der Lochscheibe in kleinere Abschnitte geschnitten werden.

- 5 Nach einer Variante des Verfahrens wird die Heißdampfmahltrocknung in einer Gas bzw. Luftstrommühle durchgeführt, in der das Polysaccharidderivat einer Prall- und/oder Scherbeanspruchung unterworfen wird. In Frage kommende Mühlen sind z.B. Hammermühlen, Siebmühlen, Stiftmühlen, Scheibenmühlen, Strahlmühlen, bevorzugt Sichter- und Siebmühlen. Als Wärmeträger- und Transportgas zur Heißdampfmahl-
- 10 trocknung wird überhitzter Dampf eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches (Heißdampf) eingesetzt, wobei es sich um das entsprechende oder ein variiertes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch des Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches handeln kann, das sich im gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivat befindet. Bevorzugt wird überhitzter Wasserdampf eingesetzt. Das gelöste oder ge-
- 15 quollene Polysaccharidderivat wird durch vielfache Prall- und/oder Scherbeanspruchung zwischen rotierenden und feststehenden oder gegenläufig rotierenden Mahlwerkzeugen und/oder durch Stoß mehrerer Partikel zerkleinert. Gleichzeitig wird das im Feststoff befindliche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verdampft. Die dazu erforderliche thermische Energie wird nur zum Teil durch überhitzten Dampf
- 20 eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches eingebracht. Die durch Reibung in Wärme umgesetzte elektrische Energie des Mühlenantriebes trägt gleichzeitig zur Trocknung bei. Die feinteiligen Feststoffpartikel werden in einem der Mahltrocknungsvorrichtung nachgeschaltetem Abscheider vom Gasstrom getrennt. Dieses kann ein Massenkraftabscheider wie z.B. ein Zyklon oder auch ein Filterabscheider
- 25 sein. Je nach Mühlenbauart kann bereits intern eine Klassierung durch Sichtung erfolgen. Ein gegebenenfalls vorhandener Grießeanteil wird aufgrund der die Schleppkräfte des Transportgases überwiegenden Fliehkraft vom Feingut getrennt. Das Feingut wird als Fertiggut aus der Mahlkammer mit dem Transportgas ausgetragen. Die Grieße werden in einem internen oder externen Grießerücklauf wieder zur Mahlzone zurück-
- 30 geführt. Alternativ oder ergänzend kann es sinnvoll sein, eine weitere Klassierstufe durch Sichtung oder bevorzugt Siebung nachzuschalten. Der dort abgetrennte Grobanteil kann gegebenenfalls zur Mühle zurückgeführt werden oder dem Aufgabegut untergemischt werden.

In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird der Heißdampf im Kreis geführt und der überschüssige Heißdampf als Dampfteilstrom ausgeschleust. Vor die Mahltrocknungsvorrichtung wird ein Wärmetauscher geschaltet, der den durch die Verdampfung des Lösungsmittels, bzw. Lösungsmittelgemisches, das das Polysaccharidderivat enthält, und Wärmeverlust abgekühlten Dampf wieder aufheizt. Die Temperatur des für die Heißdampfmahltrocknung notwendigen Dampfes eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches wird so gewählt, daß in Abhängigkeit des gewählten Produktdurchsatzes und/oder der Menge an Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch im Polysaccharidderivat an keiner Stelle der Taupunkt unterschritten wird.

Durch Verwendung von Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen in der Heißdampfmahltrocknung wird eine sauerstoffarme Atmosphäre innerhalb der Mahltrocknungsvorrichtung erreicht.

Der Dampfstrom bzw. ausgeschleuste Dampfteilstrom kann, gegebenenfalls nach einer Heißgasfiltration, unter Wärmerückgewinnung kondensiert werden.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird so verfahren, daß die Lösung eines Celluloseethers mit thermischen Flockpunkt in einem heißen Umgebungsmedium, bevorzugt Wasser, oberhalb des Flockpunktes dispergiert wird und somit diskrete Partikel erzeugt werden, die in nachfolgenden Zerkleinerungs-, Filtrations- und Trocknungsschritten zu pulverförmigen Feststoffpartikeln verarbeitet werden. Die gewünschten Endpartikelgrößen werden mittels eines zerteilen-/zerkleinernden Systems und durch den Dispergiervorgang in der Suspension eingestellt. Das Produkt wird durch Abtrennung der Suspensionsflüssigkeit erhalten, wobei die Abtrennung durch eine direkte thermische Trocknung oder durch eine Kombination bestehend aus mechanischer Flüssigkeitsabtrennung und thermischer Trocknung erfolgt.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Lösung eines Celluloseethers mit thermischem Flockpunkt in einem heißen Umgebungsmedium,

bevorzugt Wasser, oberhalb des Flockpunktes dispergiert. Diese Lösung wird tropfenförmig in einer hochprozentigen Salzlösung bei Temperaturen oberhalb des Flockpunktes dispergiert und gefällt. Bedingt durch die hohe Salzkonzentration im Umgebungsmedium erfolgt eine Aufkonzentration der celluloseetherhaltigen Tropfen durch Osmose. Man erhält nach wenigen Filtrier- und Waschschritten bei Temperaturen oberhalb des Flockpunktes einen salzarmen Celluloseether. Nach erneutem Dispergieren in einem heißen Umgebungsmedium, bevorzugt Wasser oberhalb des Flockpunktes, wird mittels eines zerteilenden/zerkleinernden Systems die gewünschte Endpartikelgröße eingestellt. Das Produkt wird durch Abtrennung der Suspensionsflüssigkeit erhalten, wobei die Abtrennung durch eine direkte thermische Trocknung oder durch eine Kombination bestehend aus mechanischer Flüssigkeitsabtrennung und thermischer Trocknung erfolgt.

Die feinteiligen Feststoffpartikel können gegebenenfalls in Trocknungsvorrichtungen gemäß dem Stand der Technik auf die gewünschte Feuchte getrocknet und gegebenenfalls vorher oder nachher einer Klassierung durch Siebung und/oder Sichtung unterworfen werden. Die Trocknung erfolgt zweckmäßigerweise mit konvektiven Trocknern, vorzugsweise mit Stromtrocknern, Ringtrocknern oder ähnlichen Aggregaten.

Für eine Modifizierung des Eigenschaftsprofils des Endproduktes können gegebenenfalls vor, während oder nach einem oder mehreren der Schritte des Verfahrens - Quellung oder Lösung des Polysaccharidderivates in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, Zerteilung/Zerkleinerung des gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivates unter thermischer und/oder mechanischer Flüssigkeitsabtrennung, Trocknung des feinteiligen Polysaccharidderivates - Modifikatoren, Additive und/oder Wirkstoffe zugegeben werden.

Unter Modifikatoren sollen Substanzen verstanden werden, die chemisch Einfluß auf das Polysaccharidderivat nehmen. Typische Modifikatoren sind Oxidationsmittel, z.B. Wasserstoffperoxid, Ozon, Hypohalogenide, Perborate und Percarbonate sowie Vernetzungsmittel, z.B. Dialdehyde wie Glyoxal oder Glutarsäuredialdehyd, polyfunk-

tionelle Epoxide, polyfunktionelle Isocyanate, organische Säuren, Mineralsäuren, organische und anorganische Salze, jedoch nicht auf diese beschränkt.

Unter Additiven sollen Substanzen verstanden werden, die keinen chemischen Einfluß auf das Polysaccharidderivat nehmen. Typische Additive sind Konservierungsstoffe, Dispergiermittel, Entschäumer, Luftporenbildner, Pigmente, nichtionische, anionische und kationische synthetische und natürliche Polymere, organische und anorganische Salze, jedoch nicht auf diese beschränkt.

Unter Wirkstoffen sollen Substanzen verstanden werden, die keinen chemischen Einfluß auf das Polysaccharidderivat nehmen und das Polysaccharidderivat als Bindemittel nutzen. Typische Wirkstoffe sind Pflanzenschutzmittel und Pharmawirkstoffe, jedoch nicht auf diese beschränkt.

Die Polysaccharidderivate dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Sie werden angewandt als wasser- oder lösungsmittellösliche Verdicker in Klebern, Farben, Baustoffen, Kosmetika, Lebensmitteln. Sie können eingesetzt werden als Beschichtungs- oder als Bindemittel, z.B. in Pharmazeutika. Eine weitere Anwendung ist als Schutzkolloid z.B. in der Suspensionspolymerisation.

Bei den Produkten dieses Verfahren handelt es sich um feinteilige Polysaccharidderivate, wobei die aus den Ausgangsmaterialien stammenden Überstrukturen, z.B. Faserstrukturen weitgehend aufgehoben sind. Die einzelnen Feststoffpartikel besitzen einen Formfaktor* von kleiner 5 und größer/gleich 1, wobei der überwiegende Anteil (> 50 Gew.-%) einen Formfaktor* von kleiner/gleich 2 aufweist. Es können 100 Gew.-% der feinteiligen Feststoffpartikel ein 1 mm Sieb passieren, bevorzugt 100 Gew.-% ein 0,315 mm Sieb passieren, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-% ein 0,16 mm Sieb passieren, am meisten bevorzugt mehr als 95 Gew.-% ein 0,1 mm Sieb passieren und weniger als 10 Gew.-% des Produktes können ein 0,01 mm Sieb passieren und mehr als 10 Gew.-% des Produktes werden auf einem 0,03 mm Sieb zurückgehalten. Der Anteil agglomerierter Partikel ist gering gegenüber Produkten gemäß dem Stand der Technik. Das Produkt besitzt gute Rieselfähigkeit und hohe Schüttdichten, im Falle von Celluloseethern Schüttdichten von größer/gleich 0,3 kg/l,

bevorzugt größer/gleich 0,4 kg/l. Das Dispergier- und Quellverhalten der Produkte in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen ist abhängig von den Verfahrensparametern des erfindungsgemäßen Verfahrens; es kann von erhöht gegenüber Produkten gemäß dem Stand der Technik bis erniedrigt gegenüber Produkten gemäß dem Stand der Technik eingestellt werden.

Beispiele zur Quellung bzw. Lösung von MC

5 Methylhydroxyethylcellulose-Filterkuchen (aus Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 19.9 bis 30.5 Prozent und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 3,1 bis 14.8 Prozent), Feststoffanteil 50 Gew.-% bezogen auf Gesamtgewicht, wurde bei 95°C in einem Rührkessel mit Wasser, dessen Temperatur ebenfalls bei 95°C lag, auf 20 bis 30 Gew.-% Feststoffanteil bezogen auf das Gesamtgewicht unter stetigem Rühren eingestellt. Die so erhaltene Suspension wurde
10 auf 45°C abgekühlt. Hierdurch wurde ein wässriges Methylhydroxyethylcellulosegel (im folgenden gelförmig oder auch Paste genannt) erzeugt.

Alternativ wurde die Separation der Methylhydroxyethylcellulose von der Waschlauge nach der Heißwasserwäsche so durchgeführt, daß direkt Filterkuchen mit einem Feststoffanteil von 30 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht erhalten wurden.
15 Durch Abkühlen auf 25°C wurde die Quellung bzw. Lösung der Methylhydroxyethylcellulose erreicht.

Die so hergestellten Methylhydroxyethylcellulosegele wurden in feinteilige Feststoffe
20 überführt (Beispiele 1 bis 3).

Beispiel 1

25 Methylhydroxyethylcellulosepaste (aus Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 19.9 bis 27.1 Prozent und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 3,1 bis 9,9 Prozent und einer Viskosität in 2%iger wässriger Lösung von 15.000 mPa*s bei 20°C und 2,55 l/s (Haake Rotovisko)) wird in einen wassergefüllten doppelmantelbeheizten Rührkessel (50 l) bei Temperaturen oberhalb des Flockpunktes eingebracht. Die gelförmige Methylhydroxyethylcellulose wird mittels
30 eines Rotor-Stator-Systems (Cavimix 1032 der Fa. Cavitron) dispergiert bzw. zerkleinert. Mit einer beheizten Zahnradpumpe wird die so erzeugte Suspension in einer beheizten Ringleitung geführt (ca. 100 l/h). Eine weitere beheizte Zahnradpumpe ermöglicht die definierte Entnahme eines Teilstromes (1-5 l/h) aus dieser Ringleitung.

Dieser Teilstrom wird mittels einer Zweistoffdüse in einem Sprühturm (Durchmesser 1 m) zerstäubt. Die Trocknerluft am Eintritt ist auf 200°C vorgeheizt, am Austritt beträgt die Temperatur ca. 120°C. Der Feststoff wird mittels einer Kombination von Zyklon und Filter abgeschieden. Man erhält ein trockenes, frei fließendes Pulver, welches zu mehr als 98 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht ein 0,1 mm Sieb passiert und zu mehr als 91 Gew.-% ein 0,063 mm Sieb passiert.

Beispiel 2

In einem doppelmantelbeheizten Rührkessel wird eine 2%ige Methylhydroxyethylcelluloselösung (aus Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 24,2 bis 30,5 Prozent und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 7,5 bis 14,8 Prozent und einer Viskosität in 2%iger wässriger Lösung von 20.000 mPa*s bei 20°C und 2,55 1/s (Haake Rotovisko)) bei ca. 60°C hergestellt. Die Methylhydroxyethylcelluloselösung wird über eine Düse (Durchmesser 0,7 mm) in eine 16%ige NaCl-Lösung bei Temperaturen oberhalb des Flockpunktes (95°C) abgetropft. Man erzielt Teilchengrößen von ca. 2 mm. Infolge des osmotischen Effektes enthalten die Teilchen nun ca. 20% Methylcellulose. Die Suspension wird bei Temperaturen oberhalb des Flockpunktes in einer Drucknutsche abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit Waschwasser von 95°C gewaschen, danach mittels eines langsam laufenden Rührers angemaischt, erneut abfiltriert und gewaschen und nach 4 weiteren Wasch-Filtrierzyklen schließlich durch Absaugen vorentfeuchtet. Nach erneuter Verdünnung mit Wasser oberhalb des Flockpunktes auf ca. 10% Methylhydroxyethylcelluloseanteil wird in einem beheizten Vorlagebehälter durch ein Rotor-Stator-System, z.B. Kotthoff-Mischsirene, zerkleinert. Die Lösung wird mittels einer Zweistoffdüse in einem Sprühturm (Durchmesser 1 m) zerstäubt. Die Trocknerluft am Eintritt ist auf 200°C vorgeheizt, am Austritt beträgt die Temperatur ca. 120°C. Der Feststoff wird mittels einer Kombination von Zyklon und Filter abgeschieden. Man erhält trockenes, frei fließendes Pulver mit Salzgehalten von unter 1 % und Schüttdichten von ca. 340 g/l, welches zu mehr als 76 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht ein 0,1 mm Sieb passiert und zu mehr als 60 Gew.-% ein 0,063 mm Sieb passiert.

Beispiel 3

Die Mahlanlage besteht aus einer Luftstrommühle mit vertikal angeordneter Antriebswelle und vier Mahlbahnen von 0,51 m Durchmesser mit jeweils 16 Schlagplatten, die gegen eine profilierte Gegenmahlbahn arbeiten. Die Rotorumfangsgeschwindigkeit beträgt 78 m/s. Der Mühle nachgeschaltet ist ein Zyklon mit 0,8 m Durchmesser, wo der Hauptanteil des feingemahlenen Produktes abgeschieden wird. Nach dem Zyklon drückt ein Gebläse das Mahlgas über einen Wärmetauscher wieder in die Mühle. Der überschüssige Dampfanteil wird ausgeschleust und in einem Venturi-Wäscher niedergeschlagen.

Eine wässrige Methylhydroxyethylcellulosepaste (aus Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 24,2 bis 27,1 Prozent und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 7,5 bis 11,8 Prozent und einer Viskosität in 2%iger wässriger Lösung von 12.000 mPa*s bei 20°C und 2,55 1/s (Haake Rotovisko)) mit einem Feststoffgehalt von 20 % bezogen auf das Gesamtgewicht wurde nach der oben beschriebenen Fahrweise mit einem Durchsatz von 50 kg pro Stunde der Mahlkammer zugeführt. Der eintretende Heißdampf hatte eine Temperatur von 180 bis 200°C bei Normaldruck. Nach der Mahlkammer betrug die Temperatur des Dampfes 120 bis 140°C. Die umgewälzte Gasmenge betrug 2500 Betriebskubikmeter bei Messung in Luft bei Raumtemperatur.

Es wurde eine gut rieselfähige Methylhydroxyethylcellulose erhalten, welche zu mehr als 85 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht ein 0,1 mm Sieb passiert und zu mehr als 57 Gew.-% ein 0,063 mm Sieb passiert.

Die Korngrößenanalysen wurden mit einem Laborluftstrahlsieb mit 3 g Einwaage und einer Laufdauer von 3 Minuten durchgeführt. Die Restfeuchte betrug 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht.

Durch eine anschließende Siebung auf einem Luftstrahlsieb mit einer Siebfläche von 0,28 m² und einem Durchsatz von 10 kg/h wurde das Maximalkorn reduziert, so daß

100 Gew.-% des feinteiligen Feststoffes bezogen auf das Gesamtgewicht ein 0,08 mm Sieb passieren.

Zu verschiedenen Zeitpunkten des Verfahrens (vor dem Lösungs- bzw. Quellungsschritt, als Gel, als Pulverware, als verschiedene Siebfractionen der Pulverware)

5 wurde die Viskosität der Methylhydroxyethylcellulose in wässriger Lösung gemessen und als durch das Verfahren unbeeinflusst gefunden.

Eine Paste einer anderen Methylhydroxyethylcellulose (aus Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 21,4 bis 26,1 Prozent und einem

10 Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 5,9 bis 9,8 Prozent und einer Viskosität in 2%iger wässriger Lösung von 28.000 mPa*s bei 20°C und 2,55 1/s (Haake Rotovisko)) ergab bei einem Durchsatz des Aufgabegutes von 50 kg/h, einer Dampfeintrittstemperatur von 200°C und einer Austrittstemperatur von 150°C ein Produkt welches zu 84 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht ein 0,1 mm Sieb passiert und
15 zu 47 Gew.-% ein 0,063 mm Sieb passiert. Die Schüttdichte des Produktes betrug 0,47 kg pro Liter.

Die gleiche Methylhydroxyethylcellulosepaste wurde zum Vergleich in Stickstoffatmosphäre mahlgetrocknet: Es wurden etwa 100 Betriebskubikmeter Stickstoff der

20 Mahlanlage im Umlauf zugeführt. Die Temperatur des austretenden Gases verringerte sich bei sonst gleichen Bedingungen auf 130°C. Es wurde ein Produkt erhalten, welches nur zu 56 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht ein 0,1 mm Sieb passiert und nur zu 17 Gew.-% ein 0,063 mm Sieb passiert. Die Schüttdichte betrug 0,43 kg/Liter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Polysaccharidderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß

5

- a) ein Polysaccharidderivat in einer ausreichenden Menge Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, bevorzugt 35 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, gequollen oder gelöst wird, so daß übergeordnete Strukturen, wie sie aus dem Polysaccharidausgangsmaterial resultieren weitgehend aufgehoben werden, und anschließend

10

- b) entweder in einer Mahltrocknungsvorrichtung derart in den Festkörperzustand überführt wird, daß synergistisch einerseits durch überhitzten Dampf des entsprechenden oder eines variierten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das sich im gequollenen oder gelösten Polysaccharidderivat befindet, in die Dampfphase überführt wird und andererseits das gelöste oder gequollene Polysaccharidderivat durch Phasenübergang in den Festkörper überführt wird, wobei bei diesen Prozessen die Formveränderung des Polysaccharidderivates unter Überlagerung von äußeren Kräften geschieht (Heißdampfmahtrocknung, HDMT) oder durch Dispergieren in einem nichtlösendem Umgebungsmedium diskrete Partikel erzeugt und diese in nachfolgenden Zerkleinerungs- Filtrations- und Trocknungsschritten zu pulverförmigen Feststoffpartikeln gewünschter Partikelgröße und Eigenschaften verarbeitet werden, und dann

15

20

25

- c) gegebenenfalls in einem anschließenden Trocknungsschritt in Aggregaten gemäß dem Stand der Technik auf die gewünschte Feuchte getrocknet wird.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die für eine Modifizierung des Eigenschaftsprofils des Endproduktes notwendigen Modifikatoren, Additive und/oder Wirkstoffe dem Polysaccharidderivat vor, während oder nach einem oder mehreren der Teilschritte des Verfahrens nach Anspruch 1 eingemischt oder zugegeben werden.
5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur weitgehenden Aufhebung der übergeordneten Strukturen, wie sie aus dem Polysaccharidausgangsmaterial resultieren, Wasser, und als Wärmeträgergas zur
10 Heißdampfmahltrocknung des Polysaccharidderivates überhitzter Wasserdampf eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polysaccharidderivat um ein Polysaccharidderivat mit einem
15 thermischen Flockpunkt handelt, und die übergeordneten Strukturen dieses Polysaccharidderivates, wie sie aus dem Polysaccharidausgangsmaterial resultieren, durch Abkühlung eines lösungsmittelfeuchten Filterkuchens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme zusätzlichen Lösungsmittels, bis auf Temperaturen unterhalb des Flockpunktes, weitgehend aufgehoben werden.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polysaccharidderivat um ein Cellulosederivat handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es
25 sich bei dem Cellulosederivat um einen Celluloseether, Celluloseester oder Celluloseetherester handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Celluloseether um Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose,
30 Methylhydroxypropylcellulose oder Hydroxypropylcellulose handelt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Heißdampfmahltrocknung in einer Luft bzw. Gasstrommühle durch-

führt, in der das Produkt zusätzlich einer Prall- und Scherbeanspruchung unterworfen wird.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Prall- und Scherbeanspruchung durch eine Hammermühle, Siebmühle, Stiftmühle, Scheibenmühle oder Strahlmühle, vorzugsweise Sichertmühle, erfolgt.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Prall- und Scherbeanspruchungsvorrichtung das durch Heißdampfmahl-trocknung erzeugte Produkt einer Sichtung unterworfen wird und die Griesse dem Aufgabegut untergemischt und/oder zur Mahlzone zurückgeführt und/oder Fertigprodukten mit gröberen Körnungen zugemischt werden.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharidderivatprodukt gegebenenfalls einer Klassierung durch Siebung und/oder Sichtung unterworfen wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen feinteiligen Polysaccharidderivatprodukte einen Formfaktor von kleiner 5 und größer/gleich 1 aufweisen, bevorzugt einen überwiegenden Anteil (> 50 Gew.-%) an Partikeln mit einem Formfaktor von kleiner 2 besitzen.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßführung der Heißdampfmahl-trocknung, gegebenenfalls mit dem nachgeschalteten Trockner, so erfolgt, daß eine Kondensation des Dampfes des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches verhindert wird, um ein An-lösen der gewonnen feinteiligen Polysaccharidderivatfeststoffe zu verhindern.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Abkühlen eines wasserfeuchten Filterkuchens von faserförmigen Celluloseether-Fest-stoffpartikeln auf Temperaturen unterhalb des Flockpunktes, wässrige Celluloseether-Lösungen mit einem Konzentrationsbereich von größer 1

Gew.-% bis zur maximalen Löslichkeitsgrenze, bevorzugt 30 Gew.-%, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Wasser, erzeugt werden, daraus durch Dispergieren dieser Lösung in einem heißen Umgebungsmedium, bevorzugt Wasser, oberhalb des Flockpunktes diskrete Partikel erzeugt und diese in einem nachfolgenden Zerkleinerungs- und Trocknungsschritt zu pulverförmigen Feststoffpartikeln gewünschter Partikelgröße und Eigenschaften verarbeitet werden.

5

10

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß diese o.g. Lösung mittels eines eintropfenden oder zerteilenden/zerkleinernden Systems in einem Umgebungsmedium mit einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes, bevorzugt Wasser, dispergiert wird und die derart erzeugten Tröpfchen bei Überschreiten der Flockpunkttemperatur in der Suspension zu diskreten Partikeln überführt werden.

15

20

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß wässrige Celluloseether-Lösungen in einem Konzentrationsbereich kleiner 20 Gew.-% in eine Salzlösung, bevorzugt wässrige NaCl-Lösung, mit maximaler Sättigungskonzentration und einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes dispergiert werden, daß aufgrund des osmotischen Druckes den derart erzeugten Tröpfchen Wasser entzogen wird und diese bei Überschreiten der Flockpunkttemperatur zu diskreten Partikeln höherer Celluloseether-Konzentration im Vergleich zur Ausgangslösung überführt werden.

25

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zerkleinern und/oder Zerteilen und durch den Dispergiervorgang die gewünschten Endpartikelgrößen in der Suspension eingestellt werden.

30

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das trockene Endprodukt durch Abtrennen der Suspensionsflüssigkeit erhalten wird, wobei die Abtrennung durch eine direkte thermische Trocknung oder durch eine Kombination bestehend aus mechanischen Flüssigkeitsabtrennung und thermischer Trocknung erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die für eine Modifizierung des Eigenschaftsprofils des Endproduktes notwendigen Modifikatoren, Additive und/oder Wirkstoffe bereits in die Celluloselösung eingemischt und/oder den feinteiligen Celluloseetherpartikeln zugegeben werden.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen feinteiligen Polysacchariderivatprodukte einen Formfaktor von kleiner 5 und größer/gleich 1 aufweisen, bevorzugt einen überwiegenden Anteil (> 50 Gew.-%) an Partikeln mit einem Formfaktor von kleiner 2 besitzen.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gew.-% der feinteiligen Feststoffpartikel ein 1 mm Sieb passieren können, bevorzugt 100 Gew.-% ein 0,315 mm Sieb passieren können, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-% ein 0,16 mm Sieb passieren können, am meisten bevorzugt mehr als 95 Gew.-% ein 0,1 mm Sieb passieren können und weniger als 10 Gew.-% des Produktes ein 0,01 mm Sieb passieren können und mehr als 10 Gew.-% des Produktes auf einem 0,03 mm Sieb zurückgehalten werden.
22. Feinteiliges Polysaccharidderivatprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß die übergeordneten Strukturen, wie sie aus dem Polysaccharidausgangsmaterial resultieren, weitgehend aufgehoben sind und dieses einen Formfaktor von kleiner 5 und größer/gleich 1 aufweist, wobei der überwiegende Anteil (> 50 Gew.-%) einen Formfaktor von kleiner/gleich 2 aufweist.
23. Ein Polysaccharidderivatprodukt nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gew.-% der feinteiligen Feststoffpartikel ein 1 mm Sieb passieren können, bevorzugt 100 Gew.-% ein 0,315 mm Sieb passieren können, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-% ein 0,16 mm Sieb passieren können, am meisten bevorzugt mehr als 95 Gew.-% ein 0,1 mm Sieb passieren können und

weniger als 10 Gew.-% des Produktes ein 0,01 mm Sieb passieren können und mehr als 10 Gew.-% des Produktes auf einem 0,03 mm Sieb zurückgehalten werden.

- 5 24. Polysaccharidderivatprodukt nach einem der Ansprüche 22 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Cellulosederivatprodukt, vorzugsweise ein Celluloseetherprodukt handelt.
- 10 25. Polysaccharidderivatprodukt nach einem der Ansprüche 23 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Methylcelluloseprodukt, Methylhydroxyethylcelluloseprodukt, Methylhydroxypropylcelluloseprodukt oder Hydroxypropylcelluloseprodukt handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B11/20 C08J3/12 //C08L1/28

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)

IPC 6 C08B C08J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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	DE 287 556 C (CIBA AKTIENGESELLSCHAFT) 15 December 1952 see page 1, line 44 - line 64; claims; examples	1, 4-7
A	US 4 076 935 A (EICHENSEER ET AL.) 28 February 1978 see claims; examples 1, 2	22-25
A	DE 24 58 998 B (HOECHST AG) 6 May 1976 see examples	22-25
A	GB 2 262 527 A (DOW DEUTSCHLAND INC) 23 June 1993	
A	DE 17 93 472 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 2 January 1970	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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

24 June 1998

Date of mailing of the international search report

02/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 98/00080

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 287556	C	NONE	
US 4076935	A	28-02-1978	
		DE 2458998 B	06-05-1976
		AT 363957 B	10-09-1981
		BE 836585 A	14-06-1976
		CA 1070654 A	29-01-1980
		CH 619973 A	31-10-1980
		FR 2294032 A	09-07-1976
		GB 1514788 A	21-06-1978
		JP 51083655 A	22-07-1976
		JP 54007313 B	05-04-1979
		LU 74006 A	11-11-1976
		NL 7514552 A	15-06-1976
		SE 420273 B	28-09-1981
		SE 7514098 A	14-06-1976
		ZA 7507758 A	24-11-1976
DE 2458998	B	06-05-1976	
		AT 363957 B	10-09-1981
		BE 836585 A	14-06-1976
		CA 1070654 A	29-01-1980
		CH 619973 A	31-10-1980
		FR 2294032 A	09-07-1976
		GB 1514788 A	21-06-1978
		JP 51083655 A	22-07-1976
		JP 54007313 B	05-04-1979
		LU 74006 A	11-11-1976
		NL 7514552 A	15-06-1976
		SE 420273 B	28-09-1981
		SE 7514098 A	14-06-1976
		US 4076935 A	28-02-1978
		ZA 7507758 A	24-11-1976
GB 2262527	A	23-06-1993	NONE
DE 1793472	A	02-01-1970	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00080

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08B11/20 C08J3/12 //C08L1/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 287 556 C (CIBA AKTIENGESSELLSCHAFT) 15.Dezember 1952 siehe Seite 1, Zeile 44 - Zeile 64; Ansprüche; Beispiele ----	1,4-7
A	US 4 076 935 A (EICHENSEER ET AL.) 28.Februar 1978 siehe Ansprüche; Beispiele 1,2 ----	22-25
A	DE 24 58 998 B (HOECHST AG) 6.Mai 1976 siehe Beispiele ----	22-25
A	GB 2 262 527 A (DOW DEUTSCHLAND INC) 23.Juni 1993 ----	
A	DE 17 93 472 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 2.Januar 1970 -----	

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00080

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 287556	C	KEINE	
US 4076935	A	28-02-1978	DE 2458998 B 06-05-1976
			AT 363957 B 10-09-1981
			BE 836585 A 14-06-1976
			CA 1070654 A 29-01-1980
			CH 619973 A 31-10-1980
			FR 2294032 A 09-07-1976
			GB 1514788 A 21-06-1978
			JP 51083655 A 22-07-1976
			JP 54007313 B 05-04-1979
			LU 74006 A 11-11-1976
			NL 7514552 A 15-06-1976
			SE 420273 B 28-09-1981
			SE 7514098 A 14-06-1976
			ZA 7507758 A 24-11-1976
DE 2458998	B	06-05-1976	AT 363957 B 10-09-1981
			BE 836585 A 14-06-1976
			CA 1070654 A 29-01-1980
			CH 619973 A 31-10-1980
			FR 2294032 A 09-07-1976
			GB 1514788 A 21-06-1978
			JP 51083655 A 22-07-1976
			JP 54007313 B 05-04-1979
			LU 74006 A 11-11-1976
			NL 7514552 A 15-06-1976
			SE 420273 B 28-09-1981
			SE 7514098 A 14-06-1976
			US 4076935 A 28-02-1978
			ZA 7507758 A 24-11-1976
GB 2262527	A	23-06-1993	KEINE
DE 1793472	A	02-01-1970	KEINE