



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 166 149**

51 Int. Cl.:
C08B 11/20 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **98907931 .4**
96 Fecha de presentación : **08.01.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **0954536**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.1999**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de derivados polisacáridos finamente divididos.**

30 Prioridad: **21.01.1997 DE 197 01 876**
05.12.1997 DE 197 54 064

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.04.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **15.06.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **15.06.2009**

73 Titular/es: **Dow Wolff Cellulosics GmbH**
August-Wolff-Strasse 13
29699 Bomlitz, DE

72 Inventor/es: **Weber, Gunter;**
Redeker, Detmar;
Klinksiek, Bernd;
Hinderer, Jürgen y
Ulfik, Benno

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 166 149 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de derivados polisacáridos finamente divididos.

5 La invención se refiere a un nuevo procedimiento, especialmente económico, para la obtención de derivados polisacáridos, pulverulentos, especialmente derivados de celulosa con punto de floculación térmico.

Tras la reacción y, en caso dado, tras la purificación de los productos secundarios, que se forman durante la reacción, se presentan derivados polisacáridos en forma de terrones, pedazos o de guata. Los derivados polisacáridos
10 mantienen en esta forma todavía las estructuras prefijadas por medio de los materiales en bruto. De este modo, por ejemplo, los éteres de celulosa muestran todavía la estructura fibrosa de la celulosa de partida. Estos derivados polisacáridos no son adecuados de este modo para su empleo, por ejemplo a modo de productos solubles en medios inorgánicos y/o acuosos.

15 Del mismo modo, es necesario establecer determinadas distribuciones del tamaño de grano, pesos a granel, grados de secado y grados de viscosidad para diversos campos de aplicación.

Básicamente tienen que compactarse, por lo tanto, casi todos los derivados polisacáridos, molerse y secarse para que puedan ser utilizables.

20 A los derivados polisacáridos industrialmente importantes pertenecen los derivados de celulosa. Su obtención, propiedades y aplicaciones se describen, por ejemplo, en la publicación: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition (1986), volumen A5, páginas 461-488, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición (1987) tomo E20, Makromolekulare Stoffe, tomo parcial 3, páginas 2048-2076, Georg Thieme
25 Verlag Stuttgart.

Se conoce por la publicación DE-C 952 264 un procedimiento, en tres etapas, para la transformación de metilcelulosas húmedas, fibrosas, en polvo de elevada velocidad de disolución. En este caso, se homogeneiza en primer lugar el producto que contiene del 50 al 70% en peso de agua para dar una masa plástica y se refrigera a 10 hasta 20°C, para
30 lo que se utiliza una prensa de husillos refrigerada; a continuación se muele con un molino de martillos y se seca en un secadero con ventilación de aire.

En la publicación EP-A 0 049 815 (= US-A 4 415 124) se describe un procedimiento en dos etapas para la obtención de micropolvos de éteres de celulosa o de celulosa, transformándose los productos, que presentan una estructura finamente fibrosa o lanosa, en primer lugar en una forma solidificada, quebradiza y el material, obtenido
35 de este modo, se somete a una molienda hasta que se alcance una distribución del tamaño de grano de, al menos, el 90% por debajo de 0,125 mm. En la etapa de fragilizado se emplean molinos oscilantes o de bolas, preferentemente en realización refrigerada o prensas de pellets y en la etapa de molienda se emplean molinos de chorro, de clavijas o de cuchillas.

40 La publicación DE-A 30 32 778 cita un procedimiento en dos etapas, para el homogeneizado en continuo de éteres de celulosa húmedos, sometiéndose a los éteres de celulosa húmedos a un efecto cortante, de impacto y de cizallamiento, generado por medio de cuerpos giratorios en movimiento con diversos perfiles superficiales, en caso dado pelletizado simultáneo de los éteres de celulosa desmenuzados bajo adición de agua y a continuación secado de
45 los pellets formados.

La publicación EP-B 0 370 447 describe un procedimiento para la molienda no agresiva para los productos y secado simultáneo de éteres de celulosa húmedos, transportándose un éter de celulosa con una humedad inicial del 20 al 70% en peso por medio de un gas transportador y, al mismo tiempo, se desmenuza por rozamiento para producir un
50 desmenuzado por impacto y se seca por medio de la energía de molienda hasta una humedad residual del 1 hasta el 10% en peso.

En la publicación EP-B 0 384 046 se describe un procedimiento para la obtención de partículas de éteres de celulosa, que comprende el desmenuzado en un molino de rotación con corriente de aire, con elevado número de
55 revoluciones, hasta un tamaño de las partículas de 0,4 hasta 0,035 mm de los éteres de celulosa con una viscosidad mayor que 100 Pa*s, determinada como solución acuosa al 2% a 20°C con empleo de un tubo de Ubbelodhe.

La publicación JP-A 79 74855 describe un procedimiento para la obtención de derivados de celulosa, pulverulentos, solubles, mediante secado por pulverización de una solución de derivados de celulosa soluble.

60 La publicación WO 96/0074 (= EP 0 767 811) cita un procedimiento para el desmenuzado de éteres de celulosa, que comprende la extrusión de un éter de celulosa hidratado a través de orificios con una superficie en sección transversal de 0,0075 mm² hasta 1 mm² (7,5 x 10⁻⁹ m² hasta 1 x 10⁻⁶ m²) y troceado del producto extruído, generado de este modo, hasta la longitud deseada.

65 La publicación EP-B 0 201 895 describe un procedimiento para la obtención de material de CMC ampliamente no fibroso, caracterizado por el tratamiento de CMC fibrosa con agua y la obtención de la CMC no fibrosa mediante adición de un no disolvente para la CMC.

ES 2 166 149 T5

La publicación CH-A-287 556 divulga un procedimiento para la obtención de alquilcelulosa, soluble en agua fría e insoluble en agua caliente, que puede pulverizarse de forma fina, a partir de mezclas de reacción que contienen alquilcelulosas precipitadas, que han sido obtenidas mediante combinación de una solución de alquilcelulosas solubles en agua fría con sales de acción precipitante, separándose las alquilcelulosas precipitadas de las soluciones salinas y secándose a continuación.

Los procedimientos conocidos según el estado de la técnica contienen, en su mayor parte, varias etapas con secado previo o con fragilizado o bien compactado previo. Además en todos los procedimientos la solubilización química y/o térmica de las macromoléculas, especialmente durante la elaboración de productos altamente viscosos, altamente substituidos, es todavía tan elevada que, durante la molienda, las macromoléculas se degradan en el sentido de una disminución de las cadenas, lo cual se pone de manifiesto por la reducción más o menos elevada de la viscosidad frente a la de los productos empleados.

Así mismo, se queratinizan las superficies de los productos tratados mediante las etapas de fragilizado previo o bien de secado previo. Por otra parte, todos los procedimientos tienen en común el elevado coste energético para la molienda de los derivados polisacáridos tras el secado, el fragilizado o el compactado previos.

La tarea de la presente invención consiste por lo tanto en desarrollar un procedimiento, en el cual

- puedan ajustarse grados de molienda específicos,
- no se presenten queratinizaciones de los productos,
- se aumente el peso a granel de los productos,
- no se verifiquen disminuciones de la viscosidad, indeseables, frente a la de los materiales de partida o únicamente se presenten de una manera mínima,
- se obtenga un producto perfectamente esparcible,
- sea pequeña la proporción en polvo fino en el producto,
- se reduzca el coste energético, que debe emplearse para el compactado, el secado y la molienda y
- pueda recuperarse en parte o bien pueda utilizarse, a continuación, la energía aportada necesariamente.

Esta tarea pudo resolverse porque,

- a) se hincha o se disuelve un derivado polisacárido en una cantidad suficiente de agua, preferentemente del 35 hasta el 99% en peso, de forma especialmente preferente del 60 hasta el 80% en peso, referido al peso total, de manera que se eliminen ampliamente las estructuras superiores, como las que resultan del material de partida polisacárido y a continuación
- b) se transforma, en un dispositivo de molienda y secado, por medio de molienda y secado con vapor vivo con un gas caloportador, que está constituido por vapor de agua recalentado, en estado de cuerpo sólido de tal manera que, de manera sinérgica, por un lado se transforme en la fase de vapor el agua, que se encuentra en el derivado polisacárido hinchado o disuelto, mediante vapor de agua recalentado y, por otro lado, se transforme en el cuerpo sólido el derivado polisacárido disuelto o hinchado mediante transferencia de fases, verificándose durante estos procedimientos la modificación de la forma del derivado polisacárido bajo superposición de fuerzas externas (molienda y secado con vapor vivo, HDMT) y, a continuación,
- c) en caso dado se seca hasta la humedad deseada en una etapa de secado subsiguiente en dispositivos según el estado de la técnica.

Sorprendentemente pudo encontrarse que los derivados polisacáridos, fabricados con este procedimiento, tienen un elevado peso a granel con una buena capacidad de esparcido. Las partículas, generadas de este modo, tienen un factor de forma* menor que 5 y mayor/igual que 1, presentando la proporción mayoritaria (> 50% en peso) un factor de forma* menor/igual que 2 y siendo reducida la proporción en polvo fino en el producto. No se produce ninguna disminución indeseable de la viscosidad o únicamente se produce de una manera mínima frente a los materiales de partida. Así mismo, se ha podido encontrar que las necesidades totales en energía del molienda y secado con vapor vivo son menores que en el caso de los procedimientos según el estado de la técnica y, puesto que el gas caloportador está constituido por vapor de agua recalentado, la energía aportada para la molienda se encuentra de nuevo transformada en energía térmica en el gas portador y, de este modo, puede aprovecharse o, ventajosamente, puede transformarse en otras formas de energía.

* Se entenderá por factor de forma en este contexto la proporción entre el diámetro máximo y el diámetro mínimo de un cuerpo (en el caso elipsoidal).

ES 2 166 149 T5

La invención se refiere a un nuevo procedimiento, especialmente económico, para la obtención de derivados polisacáridos pulverulentos, especialmente derivados de celulosa con punto de floculación térmico, comprendiendo el procedimiento el hinchado o la disolución del derivado polisacárido en agua, el troceado/desmenuzado del derivado polisacárido hinchado o disuelto con separación térmica y/o mecánica de líquido y, en caso dado, una etapa de secado.

Los derivados polisacáridos, que se utilizan en este procedimiento son solubles o al menos hinchables en disolventes o en mezclas de disolventes. Pueden portar uno o varios substituyentes del tipo:

hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, metilo, etilo, propilo, dihidroxipropilo, carboximetilo, sulfoetilo, restos alquilo hidrófobos, de cadena larga, ramificados y no ramificados, restos alquilarilo o restos arilalquilo hidrófobos, de cadena larga, ramificados o no ramificados, restos catiónicos, acetato, propionato, butirato, lactato, nitrato, sulfato;

siendo capaces de formar injertos algunos restos tales como, por ejemplo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, dihidroxipropilo, lactato, y los substituyentes de los derivados polisacáridos según la invención no están limitados a estos restos. Derivados polisacáridos típicos son derivados de guar, derivados de almidones, quitina o bien derivados de quitosano preferentemente derivados de celulosa, no estando limitados a éstos los derivados polisacáridos según la invención.

Ejemplos de derivados de celulosa son la hidroxietilcelulosa (HEC), la hidroxipropilcelulosa (HPC), la etilhidroxietilcelulosa (EHEC), la carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC), la hidroxipropilhidroxietilcelulosa (HPHEC), la metilcelulosa (MC), la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), la metilhidroxietilcelulosa (MHEC), la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxietilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmHEC), la hidroxipropilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmHPC), la etilhidroxietilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmEHEC), la carboximetilhidroxietilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmCMHEC), la hidroxipropilhidroxietilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmHPHEC), la metilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmMC), la metilhidroxipropilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmMHPC), la metilhidroxietilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmMHEC), la carboximetilmetilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmCMMC), la sulfoetilcelulosa (SEC), la hidroxietilsulfoetilcelulosa (HESEC), la hidroxipropilsulfoetilcelulosa (HPSEC), la metilhidroxietilsulfoetilcelulosa (MHESEC), la metilhidroxipropilsulfoetilcelulosa (MHPSEC), la hidroxietilhidroxipropilsulfoetilcelulosa (HEHPSEC), la carboxietilsulfoetilcelulosa (CMSEC), la sulfoetilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmSEC), la hidroxietilsulfoetilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmHESEC), la hidroxipropilsulfoetilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmHPSEC), la hidroxietilhidroxipropilsulfoetilcelulosa modificada de manera hidrófoba (hmHEHPSEC).

Los derivados de celulosa especialmente preferentes son éteres de celulosa con un punto de floculación térmico en agua tales tal como, por ejemplo, la metilcelulosa, la metilhidroxietilcelulosa, la metilhidroxipropilcelulosa y la hidroxipropilcelulosa.

El disolvente es agua.

Mediante el proceso de hinchado o bien de disolución se eliminan las estructuras superiores, como las que resultan a partir del material polisacárido de partida. De este modo, casi se pierde por completo la estructura de tipo fibrosa por ejemplo en el caso de los éteres de celulosa, hinchándose o disolviéndose evidentemente sólo la proporción del derivado polisacárido cuya derivatización sea suficiente. Los derivados polisacáridos hinchados o disueltos, obtenidos de este modo, contienen menos de un 25 hasta un 50% en peso, referido a la proporción en materia sólida de material soluble o hinchable en estado de partida, en el caso de los derivados de celulosa en estado fibroso, preferentemente menos de un 10% en peso, de forma especialmente preferente menos de un 5% en peso, la mayoría de las veces preferentemente menos de un 1% en peso.

La proporción de agua se elegirá de tal manera que se alcance un hinchado o bien una disolución suficiente para eliminar las estructuras superiores. En una forma preferente de proceder esta proporción es del 35 hasta el 99% en peso, de forma especialmente preferente del 60 hasta el 80% en peso de agua con relación al peso total.

En una realización del procedimiento se hinchan o se disuelven los derivados polisacáridos con punto de floculación térmico, preferentemente éteres de celulosa con punto de floculación térmico en agua, de forma especialmente preferente la metilcelulosa, la metilhidroxietilcelulosa, la metilhidroxipropilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, mediante refrigeración de una torta de filtración humedecida con disolvente, preferentemente humedecida con agua, en caso dado con ayuda de agua adicional, hasta temperaturas situadas por debajo del punto de floculación de manera que se pierdan ampliamente las estructuras superiores, por ejemplo las estructuras fibrosas.

El derivado polisacárido hinchado o disuelto se transforma a continuación en un dispositivo de molienda y secado, en el estado de cuerpo sólido tal que, de manera sinérgica, por un lado se transforme en la fase de vapor el agua, que se encuentra en el derivado polisacárido hinchado o disuelto, mediante vapor de agua recalentado y, por otro lado, se transforme en el cuerpo sólido el derivado polisacárido disuelto o hinchado mediante transferencia de fases, verificándose durante estos procedimientos la modificación de la forma del derivado polisacárido, bajo superposición de fuerzas externas (molienda y secado con vapor vivo, HDMT).

La alimentación del derivado polisacárido en el dispositivo de molienda y secado puede llevarse a cabo en función de la consistencia del material a ser alimentado, por medio de órganos alimentadores según el estado de la técnica. Un desmenuzado previo de la barra a ser alimentada en barras individuales, que se trocean en caso dado adicionalmente en dirección transversal, está de acuerdo con la invención, presentando las barras individuales superficies transversales mayores que 1 mm². Es posible la alimentación de las barras extruídas directamente a la zona de molienda con dosificadores de husillos. Ventajosamente se comprime la materia prima a través de un tamiz de paso y, en este caso, se moldea a modo de barras individuales. Éstas pueden ser transportadas de manera neumática hasta el dispositivo de secado con molienda. De manera similar, pueden emplearse máquinas con uno o dos husillos con cabezal de placa perforada (picadora de carne). Con ayuda de un dispositivo de corte pueden cortarse las barras sin fin, en caso dado, después de la placa perforada, en pequeños segmentos.

Según una variante del procedimiento se lleva a cabo el molienda y secado con vapor vivo en un molino con corriente gaseosa o bien con corriente de aire, en el cual se somete al derivado polisacárido a una solicitud por impacto y/o por cizallamiento. Los molinos que entran en consideración son, por ejemplo, molinos de martillos, molinos con tamices, molinos de clavijas, molinos de platos, molinos de chorro, preferentemente molinos clasificadores. Como gas caloportador y de transporte para el molienda y secado con vapor vivo se empleará vapor de agua recalentado (vapor vivo). El derivado polisacárido disuelto o hinchado se desmenuza mediante solicitud múltiple por impacto y/o por cizallamiento entre útiles de molienda giratorios y sólidos o giratorios en sentidos opuestos y/o mediante choque de varias partículas. Al mismo tiempo se evaporará el agua que se encuentra en el producto sólido. La energía térmica necesaria para ello se aporta ahora en parte mediante vapor de agua recalentado. La energía eléctrica, convertida en calor por rozamiento, del dispositivo de accionamiento del molino contribuye al mismo tiempo al secado. Las partículas de producto sólido finamente divididas se separan de la corriente gaseosa en un separador conectado aguas abajo del dispositivo de molienda y secado. Éste puede ser un separador con fuerza de masas tal como por ejemplo un ciclón o también un separador por filtración. Según la construcción del molino puede llevarse a cabo ya una clasificación interna mediante aventado. Una proporción de menudos, existente en caso dado, se separará del producto fino debido a la fuerza centrífuga que sobrepasa a las fuerzas de arrastre del gas de transporte. El producto fino se descarga como producto acabado de la cámara de molienda con el gas de transporte. Los menudos se reciclan de nuevo hasta la zona de molienda en un ciclo de menudos interno o externo. Alternativamente o de manera complementaria, puede ser conveniente conectar aguas abajo otra etapa de clasificación mediante aventado o, preferentemente, mediante tamizado. La parte gruesa, separada en aquel punto, puede reciclarse en caso dado al molino o mezclarse, en baja proporción, con el material de partida.

En una realización preferente del procedimiento se conduce en circuito cerrado el vapor vivo y el vapor vivo en exceso se descarga como corriente parcial de vapor. Por delante del dispositivo de molienda y secado se conecta un intercambiador de calor, que calienta de nuevo al vapor refrigerado por la evaporación del agua, que contiene el derivado polisacárido, y pérdidas de calor. La temperatura del vapor de agua, necesaria para el molienda y secado con vapor vivo, se elegirá de tal manera que no se descienda en ningún punto por debajo de la temperatura de rocío, en función del caudal elegido para el producto y/o de la cantidad de agua en el derivado polisacárido.

Mediante el empleo de agua en el molienda y secado con vapor vivo se alcanza una atmósfera pobre en oxígeno dentro del dispositivo de molienda y secado.

La corriente de vapor o bien la corriente parcial de vapor descargada puede condensarse, en caso dado, tras una filtración del gas caliente, con recuperación de calor.

Las partículas de productos sólidos finamente divididas pueden secarse hasta la humedad deseada, en caso dado, en dispositivos de secado según el estado de la técnica y, en caso dado, pueden someterse previamente o a continuación a una clasificación mediante tamizado y/o mediante dentado. El secado se lleva a cabo convenientemente con secadores de convección, preferentemente con secadores de corriente, secadores anulares o dispositivos similares.

Para una modificación del perfil de propiedades del producto final pueden agregarse modificadores, aditivos y/o productos activos en caso dado antes, durante o después de una o varias de las etapas del procedimiento - hinchado o disolución del derivado polisacárido en agua, troceado/desmenuzado del derivado polisacárido hinchado o disuelto bajo separación térmica y/o mecánica del líquido, secado del derivado polisacárido finamente dividido -.

Se entenderá por modificadores sustancias que ejerzan un efecto químico sobre el derivado polisacárido. Los modificadores típicos son agentes oxidantes, por ejemplo el peróxido de hidrógeno, el ozono, el hipohalogenuro, los perboratos y los percarbonatos así como los agentes reticulantes, por ejemplo los dialdehídos tal como el glioxal o el dialdehídos del ácido glutárico, los epóxidos polifuncionales, los isocianatos polifuncionales, los ácidos orgánicos, los ácidos minerales, las sales orgánicas e inorgánicas, sin embargo no están limitados a estos productos.

Se entenderán por aditivos aquellas sustancias que no ejerzan ningún efecto químico sobre el derivado polisacárido. Los aditivos típicos son agentes para la conservación, dispersantes, desespumantes, formadores de poros de aire, pigmentos, polímeros no iónicos, aniónicos y catiónicos, sintéticos y naturales, sales orgánicas e inorgánicas, sin embargo no están limitados a estos productos.

Se entenderán por productos activos aquellas sustancias que no ejerzan ningún efecto químico sobre el derivado polisacárido y que utilicen el derivado polisacárido como aglutinante. Los productos activos típicos son agentes protectores para las plantas y productos activos farmacéuticos, sin embargo no están limitados a estos productos.

ES 2 166 149 T5

Los derivados polisacáridos de esta invención pueden emplearse en una pluralidad de aplicaciones. Se emplearán a modo de espesantes, solubles en agua o en disolventes, en pegamentos, colorantes, materiales para la construcción, productos cosméticos, productos comestibles. Éstos pueden emplearse como agentes de recubrimiento o como aglutinantes, por ejemplo en productos farmacéuticos. Otra aplicación es la de coloide protector, por ejemplo en la polimerización por suspensión.

Los productos de este procedimiento están constituidos por derivados polisacáridos finamente divididos, habiéndose eliminado ampliamente las superestructuras procedentes de los materiales de partida, por ejemplo las estructuras fibrosas. Las partículas individuales de producto sólido tienen un factor de forma* menor que 5 y mayor/igual que 1, presentando la mayor parte (> 50% en peso) un factor de forma* menor/igual que 2. El 100% en peso de las partículas finamente divididas del producto sólido pueden pasar a través de un tamiz de 1 mm, preferentemente el 100% en peso puede pasar a través de un tamiz de 0,315 mm, de forma especialmente preferente más de un 95% en peso puede pasar a través de un tamiz de 0,16 mm, la mayoría de las veces preferentemente más del 95% en peso puede pasar a través de un tamiz de 0,1 mm y menos del 10% en peso del producto puede pasar a través de un tamiz de 0,01 mm y más del 10% en peso del producto queda retenido en un tamiz de 0,03 mm. La proporción de partículas aglomeradas es baja frente a los productos del estado de la técnica. El producto tiene una buena capacidad de esparcido y elevados pesos a granel, en el caso de los éteres de celulosa pesos a granel mayores/iguales que 0,3 kg/l, preferentemente mayores/iguales que 0,4 kg/l. El comportamiento a la dispersión y al hinchado de los productos en disolventes o en mezclas de disolventes depende de los parámetros del procedimiento según la invención; éste puede ajustarse de manera que sea mayor frente al de los productos según el estado de la técnica hasta por debajo del de los productos según el estado de la técnica.

Ejemplos para el hinchado o bien la disolución de MC

Se ajustó una torta de filtración de metilhidroxietilcelulosa (constituida por metilhidroxietilcelulosa con un contenido en grupos metoxi del 19,9 hasta el 30,5 por ciento y con un contenido en grupos hidroxietoxi del 3,1 hasta el 14,8 por ciento), proporción en materia sólida del 50% en peso referido al peso total, a 95°C, en una cuba con agitación, con agua, cuya temperatura era igualmente de 95°C hasta un contenido en materia sólida del 20 al 30% en peso referido al peso total bajo agitación permanente. La suspensión obtenida de este modo se enfrió a 45°C. A continuación se generó un gel acuoso de metilhidroxietilcelulosa (denominado a continuación en forma de gel o también pasta).

De manera alternativa, se llevó a cabo la separación de la metilhidroxietilcelulosa de la lejía de lavado, tras el lavado con agua caliente, de tal manera que se obtuvieron directamente tortas de filtración con una proporción en materia sólida del 30 al 50% en peso referido al peso total. Mediante refrigeración a 25°C se alcanzó el hinchado o bien la disolución de la metilhidroxietilcelulosa.

Los geles de metilhidroxietilcelulosa, preparados de este modo, se transformaron en producto sólido finamente dividido (ejemplos 1 a 3).

Ejemplo 1

(No corresponde a la invención)

Se dispone la pasta de metilhidroxietilcelulosa (constituida por metilhidroxietilcelulosa con un contenido en grupos metoxi del 19,9 hasta el 27,1 por ciento y con un contenido en grupos hidroxietoxi del 3,1 hasta el 9,9 por ciento y una viscosidad en solución acuosa al 2% de 15.000 mPa*s a 20°C y 2,55 l/s (Haake Rotovisko)), en una cuba con agitación, calentada por medio de una doble camisa, cargada con agua (50 litros) a temperaturas situadas por encima del punto de floculación. La metilhidroxietilcelulosa en forma de gel se dispersa o bien se desmenuza con ayuda de un sistema rotor-estator (Cavimix 1032 de la firma Cavitron). La suspensión, generada de este modo, se conduce a través de un conducto anular calentado (aproximadamente 100 l/h) por medio de una bomba de rueda dentada calentada. Otra bomba de rueda dentada calentada posibilita la toma definida de una corriente parcial (1-5 l/h) a partir de este conducto anular. Esta corriente parcial se pulveriza en una torre de pulverización (diámetro 1 m) por medio de una tobera para dos productos. El aire de secado en la entrada está precalentado a 200°C, en la salida la temperatura es aproximadamente de 120°C. El producto sólido se separa por medio de una combinación de ciclón y filtro. Se obtiene un polvo seco, de libre fluencia, que pasa en una proporción mayor que el 98% en peso, referido al peso total, a través de un tamiz de 0,1 mm y que pasa, en una proporción mayor que el 91% en peso, a través de un tamiz de 0,063 mm.

Ejemplo 2

(No corresponde a la invención)

Se prepara en una cuba con agitación, calentada por medio de doble camisa, una solución al 2% de metilhidroxietilcelulosa (constituida por metilhidroxietilcelulosa con un contenido en grupos metoxi del 24,2 hasta el 30,5 por ciento y con un contenido en grupos hidroxietoxi del 7,5 hasta 14,8 por ciento y con una viscosidad en solución acuosa al 2% de 20.000 mPa*s a 20°C y 2,55 l/s (Haake Rotovisko)) a 60°C aproximadamente. La solución de metilhidroxietilcelulosa se agrega, gota a gota, a través de una tobera (diámetro 0,7 mm) en una solución al 16% de NaCl a temperaturas situadas por encima del punto de floculación (95°C). Se consiguen tamaños de partículas de aproximadamente 2 mm. Como consecuencia del efecto osmótico las partículas contienen ahora aproximadamente un 20% de metilcelulosa. La suspensión se separa por filtración a temperaturas situadas por encima del punto de floculación en una nutch a pre-

ES 2 166 149 T5

sión. La torta de filtración se lava con agua de lavado a 95°C, a continuación se macera por medio de un agitador que gira lentamente, se separa de nuevo por filtración y se lava y al cabo de otros 4 ciclos de lavado-filtración se someten a una liberación previa de la humedad finalmente mediante filtración por succión. Tras nueva dilución con agua por encima del punto de floculación, hasta una proporción aproximadamente del 10% en metilhidroxietilcelulosa, se desmenuza por medio de un sistema rotor-estator en un depósito, que está calentado, por ejemplo una sirena mezcladora de Kotthoff. La solución se pulveriza en una torre de pulverización (diámetro 1 metro) por medio de una tobera para dos productos. El aire de secado en la entrada está recalentado a 200°C, en la salida la temperatura es de aproximadamente 120°C. El producto sólido se separa por medio de una combinación de ciclón y filtro. Se obtiene un polvo seco, de libre fluencia, con un contenido en sales situado por debajo del 1% y con pesos a granel de aproximadamente 340 g/l, que pasa en una proporción mayor que el 76% en peso, referido al peso total, a través de un tamiz de 0,1 mm y que pasa en una proporción mayor que el 60% en peso a través de un tamiz de 0,063 mm.

Ejemplo 3

La instalación de molienda está constituida por un molino con corriente de aire con árbol de accionamiento dispuesto verticalmente y cuatro bandas de molienda con un diámetro de 0,51 m con, respectivamente, 16 placas de impacto, que trabajan contra una banda perfilada de contramolenda. La velocidad periférica del rotor es de 78 m/s. Se ha conectado aguas abajo del molino un ciclón con un diámetro de 0,8 m, en el que se separa la mayor parte del producto finamente molido. A continuación del ciclón, una soplante impulsa el gas de molienda a través de un intercambiador de calor nuevamente hasta el molino. La parte de vapor en exceso se descarga y se precipita en un lavador de Venturi.

Se condujo una pasta acuosa de metilhidroxietilcelulosa (constituida por metilhidroxietilcelulosa con un contenido en grupos metoxi del 24,2 hasta el 27,1 por ciento y con un contenido en grupos hidroxietoxi del 7,5 hasta el 11,8 por ciento y con una viscosidad en solución acuosa al 2% de 12.000 mPa*s a 20°C y 2,55 l/s (Haake Rotovisko)), con un contenido en materia sólida del 20%, con relación al peso total, según la forma de proceder anteriormente descrita, con un caudal de 50 kg por hora, hasta la cámara de molienda. El vapor vivo entrante tenía una temperatura de 180 hasta 200°C, a presión normal. A continuación de la cámara de molienda, la temperatura del vapor era de 120 hasta 140°C. La cantidad de gas recirculada era de 2.500 metros cúbicos de funcionamiento por medida en aire a temperatura ambiente.

Se obtuvo una metilhidroxietilcelulosa perfectamente esparcible, que pasaba en una proporción mayor que el 85% en peso, referido al peso total, a través de un tamiz de 0,1 mm y que pasaba en una proporción mayor que el 57% en peso a través de un tamiz de 0,063 mm.

Los análisis del tamaño de grano se llevaron a cabo con un tamiz de chorro de aire de laboratorio con 3 g de pesada y una duración de marcha de 3 minutos. La humedad residual fue del 4% en peso referido al peso total.

Mediante un tamizado subsiguiente en un tamiz de chorro de aire con una superficie tamizadora de 0,28 m² y con un caudal de 10 kg/h se redujo el grano máximo de tal manera que el 100% en peso del producto sólido finamente dividido, referido al peso total, pasara a través de un tamiz de 0,08 mm.

A diversos tiempos del procedimiento (antes de la etapa de disolución o bien de hinchado, en forma de gel, en forma de artículo pulverulento, en forma de diversas fracciones de tamizado del artículo pulverulento) se midió la viscosidad de la metilhidroxietilcelulosa en solución acuosa y se encontró que no quedaba influenciada por el procedimiento.

Una pasta de otra metilhidroxietilcelulosa (constituida por metilhidroxietilcelulosa con un contenido en grupos metoxi del 21,4 hasta el 26,1 por ciento y con un contenido en grupos hidroxietoxi del 5,9 hasta el 9,8 por ciento y con una viscosidad en solución acuosa al 2% de 28.000 mPa*s a 20°C y 2,55 l/s (Haake Rotovisko)), dio como resultado, con un caudal de la materia prima de 50 kg/h, con una temperatura de entrada del vapor de 200°C y con una temperatura de salida de 150°C, un producto que pasaba en una proporción del 84% en peso, referido al peso total, a través de un tamiz de 0,1 mm y que pasaba, en una proporción del 47% en peso, a través de un tamiz de 0,063 mm. El peso a granel del producto era de 0,47 kg por litro.

La misma pasta de metilhidroxietilcelulosa se secó por molienda en atmósfera de nitrógeno, con fines comparativos: se condujeron en circuito cerrado a través de la instalación de molienda aproximadamente 100 metros cúbicos bajo las condiciones de trabajo, de nitrógeno. La temperatura de los gases salientes se redujo, con condiciones idénticas por lo demás, a 130°C. Se obtuvo un producto que pasaba únicamente en una proporción del 56% en peso, referido al peso total, a través de un tamiz de 0,1 mm y que pasaba únicamente en una proporción del 17% a través de un tamiz de 0,063 mm. El peso a granel fue de 0,43 kg/l.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de derivados polisacáridos finamente divididos, **caracterizado** porque

- a) se hincha o se disuelve un derivado polisacárido en una cantidad suficiente de agua, preferentemente del 35 hasta el 99% en peso, de forma especialmente preferente del 60 hasta el 80% en peso, referido al peso total, de manera que se eliminen ampliamente las estructuras superiores, como las que resultan del material de partida polisacárido y a continuación
- b) se transforma, en un dispositivo de molienda y secado, por medio de molienda y secado con vapor vivo con un gas caloportador, que está constituido por vapor de agua recalentado, en estado de cuerpo sólido de tal manera que, de manera sinérgica, por un lado se transforme en la fase de vapor el agua, que se encuentra en el derivado polisacárido hinchado o disuelto, mediante vapor de agua recalentado y, por otro lado, se transforme en el cuerpo sólido el derivado polisacárido disuelto o hinchado mediante transferencia de fases, verificándose durante estos procedimientos la modificación de la forma del derivado polisacárido bajo superposición de fuerzas externas (molienda y secado con vapor vivo, HDMT) y, a continuación,
- c) en caso dado se seca hasta la humedad deseada en una etapa de secado subsiguiente en dispositivos según el estado de la técnica.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los modificadores, los aditivos y/o los productos activos, necesarios para una modificación del perfil de propiedades del producto final, se mezclan o se agregan al derivado polisacárido antes, durante o después de una o varias etapas parciales del procedimiento según la reivindicación 1.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque el derivado polisacárido está constituido por un derivado polisacárido con un punto de floculación térmico, y las estructuras superiores de este derivado polisacárido, como las que resultan del material de partida polisacárido, son ampliamente suprimidas mediante refrigeración de una torta de filtración, humedecida con disolvente, en caso dado con ayuda de agua adicional, hasta una temperatura situada por debajo del punto de floculación.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el derivado polisacárido está constituido por un derivado de celulosa.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el derivado de celulosa está constituido por un éter de celulosa, un éster de celulosa o un éter-éster de celulosa.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el éter de celulosa, está constituido por la metilcelulosa, la metilhidroxietilcelulosa, la metilhidroxipropilcelulosa o la hidroxipropilcelulosa.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el molienda y secado con vapor vivo se lleva a cabo en un molino con corriente de aire o bien de gas, en el que el producto se somete adicionalmente a una sollicitación por impacto y por cizallamiento.

8. Procedimiento según una de la reivindicación 7, **caracterizado** porque la sollicitación por impacto y por cizallamiento se verifica por medio de un molino de martillos, un molino de tamizado, un molino de clavijas, un molino de platos o un molino de chorro, preferentemente un molino clasificador.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizado** porque se somete a un aventado, en el dispositivo de sollicitación por impacto y por cizallamiento, al producto generado mediante molienda y secado con vapor vivo y los menudos se mezclan con el material de partida y/o se reciclan a la zona de molienda y/o se mezclan productos acabados con tamaños de grano más groseros.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el producto derivado polisacárido se somete a una clasificación mediante tamizado y/o aventado.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el producto derivado polisacárido, finamente dividido, obtenido de este modo, presenta un factor de forma menor que 6 y mayor/igual que 1, preferentemente una proporción preponderante (> 50% en peso) de partículas tiene un factor de forma menor que 2.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la conducción del procedimiento para el molienda y secado con vapor vivo, en caso dado con el secadero conectado aguas abajo, se lleva a cabo de tal manera, que se impida una condensación del vapor de agua, con objeto de impedir una disolución del producto sólido de derivado polisacárido, finamente dividido, obtenido.