



(19) **UA** (11) **73 478** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08B 11/02, 11/20**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2001021331, 26.02.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.08.2005

(30) Приоритет: 28.02.2000 DE 100 09 409.0

(46) Дата публикации: 15.08.2005

(72) Изобретатель:

Шлезигер Хартвиг, DE,
Морнинг Мартин, DE,
Вебер Гунтер, DE,
Кизеветтер Рене, DE,
Лельгеманн Рудольф, DE

(73) Патентовладелец:

ВОЛЬФФ ВАЛЬСРОДЕ АГ, DE

(54) ПОРОШКООБРАЗНОЕ ВОДОРАСТВОРИМОЕ ПРОИЗВОДНОЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому порошковидному водорастворимому производному целлюлозы, которое получают разбуханием или растворением производного целлюлозы в воде с последующим размалыванием с одновременной сушкой разбухшего или растворенного производного целлюлозы в бесситовой высокоскоростной газоструйной ударно-отбивной мельнице с помощью теплонесущего и транспортирующего газа. Регулированием

определенного содержания воды в разбухшем или растворенном производном целлюлозы влияют на процесс размалывания с одновременной сушкой и на полученный продукт.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **73 478** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08B 11/02, 11/20**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2001021331, 26.02.2001
(24) Effective date for property rights: 15.08.2005
(30) Priority: 28.02.2000 DE 100 09 409.0
(46) Publication date: 15.08.2005

(72) Inventor:
Schlesiger Chartwig, DE,
Morning Martin, DE,
Weber Hunter, DE,
Riesewetter Rene, DE,
Lelgemann Rudolf, DE
(73) Proprietor:
WOLFF WALSRÖDE AG, DE

(54) **A POWDER WATER-SOLUBLE CELLULOSE DERIVATIVE AND A METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

The present invention relates to a new, particularly economical process for producing particulate water-soluble cellulose derivatives. The process involves forming a feed composition of swollen and/or dissolved cellulose derivative, and water. The feed composition is contacted with a carrier and heat exchange gas, in a sieve-free high rotational speed gas jet impact mill, and the cellulose derivative of the feed composition is converted into a solid state form of finely particulate particles. The particulate cellulose

derivative is then separated from the heat exchange gas and carrier gas, and optionally dried. The mill drying and the particulate cellulose derivative product are influenced by establishing a specific water content in the swollen and/or dissolved cellulose derivative.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 8, 15.08.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **73 478** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08B 11/02, 11/20**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2001021331, 26.02.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.08.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 28.02.2000 DE 100 09 409.0

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.08.2005

(72) Винахідник(и):

Шлезігер Хартвіг , DE,
Морнінг Мартін , DE,
Вебер Гунтер , DE,
Кізеветтер Рене , DE,
Лельгеманн Рудольф , DE

(73) Власник(и):

ВОЛЬФФ ВАЛЬСРОДЕ АГ, DE

(54) ПОРОШКОПОДІБНЕ ВОДОРОЗЧИННЕ ПОХІДНЕ ЦЕЛЮЛОЗИ І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(57) Реферат:

Винахід відноситься до нового
порошкоподібного водорозчинного похідного
целюлози, яке одержують набряканням або
розчиненням похідного целюлози у воді з
наступним розмелюванням з одночасним сушінням
набряклого або розчиненого похідного целюлози в

безситовому високошвидкісному газоструминному
ударно-відбивному млині за допомогою
теплонесучого і транспортуючого газу.
Регулюванням визначеного вмісту води в
набряклому або розчиненому похідному целюлози
впливають на процес розмелювання з одночасним
сушінням і на отриманий продукт.

Опис винаходу

Винахід відноситься до нових полісахаридів, особливо, до порошкоподібного водорозчинного похідного целюлози, переважно, до порошкоподібного водорозчинного похідного целюлози з термічною точкою коагуляції, а також до способу його одержання.

Після реакції і, у разі потреби, після промивання від утворених у процесі реакції побічних продуктів похідні целюлози, особливо простий ефір целюлози, знаходяться в тендітній грудкоподібній або ватоподібній формі. У такій формі похідні целюлози мають структуру, задану ще самою сировиною. Тому простий ефір целюлози часто проявляє волокноподібну структуру вихідної целюлози. Такі похідні целюлози не придатні для використання, наприклад, як продукти, розчинні в органічному і/або водяному середовищі.

Для різних областей застосування необхідні також визначений гранулометричний склад, насипна щільність, ступінь висушування і ступінь в'язкості.

У принципі, майже всі похідні целюлози повинні бути також ущільнені, розмелені і висушені для того, щоб зробити їх придатними до використання.

До технічно значимих похідних целюлози, особливо, відноситься простий ефір целюлози. Його одержання, властивості і застосування описані, наприклад, у:

- 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.

У патенті США US-A 2 331 864 описаний спосіб, у якому вологий простий ефір целюлози доводять до вмісту води 72-88мас.% при температурі вище 50°C. Безпосередньо після цього охолоджують до температури менше 50°C. Отриманий у такий спосіб гель сушать при температурі вище 50°C, і висушений матеріал розмелюють.

У патенті Великобританії GB-A 804 306 описаний спосіб розчинення розчинного в холодній воді простого ефіру целюлози охолодженням гарячої суміші простого ефіру целюлози і води (98-65мас.%). При повторному нагріванні простий ефір целюлози осаджують і сушать. Висушений продукт розмелюють.

З німецької заявки на патент DE-A 952 264 відомий тристадійний спосіб перетворення вологої волокнистої метилцелюлози в порошок, який має високу швидкість розчинення. Для цього продукт, який містить від 50 до 70мас.% води, спочатку гомогенізують до стану пластичної маси і охолоджують до 10-20°C, причому використовують охолоджуваний шнековий (черв'ячний) прес, а безпосередньо після цього розмелюють на молотковому млині і сушать у сушарці з циркуляцією повітря.

У європейській заявці на патент EP-A 0 049 815 [патент-аналог США US-A 4 415 124] описаний двостадійний спосіб одержання мікропорошків із простих ефірів целюлози або з целюлози, причому продукт, який володіє тонковолокнистою або шерстистою структурою, спочатку переводять у тендітну зміцнену форму і піддають обробленню у такий спосіб матеріал розмелювання до гранулометричного складу, у якому, щонайменше, 90% часток досягає розміру менше 0,125мм. На стадії надання крихкості використовують вібраційні або кульові млини, переважно, з охолодженням або таблеткові преси, а на стадії розмелювання використовують струминний млин, стрижневий млин або дисковий ударно-відбивний млин.

У німецькій заявці на патент DE-A 30 32 778 називається двостадійний спосіб безупинної гомогенізації вологих простих ефірів целюлози, у якому вологий простий ефір целюлози піддають ріжучому ударному і здвиговому впливу, створюваному обертовим тілом обертання з різним профілем бічної поверхні, у разі потреби, з одночасним гранулюванням здрібненого простого ефіру целюлози при додаванні води, і наступному висушуванню отриманих гранул.

У європейській заявці на патент EP-A 0 370 447 описаний спосіб щадного розмелювання з одночасним висушуванням вологих простих ефірів целюлози, причому простий ефір целюлози з вихідною вологістю від 20 до 70мас.% переміщають за допомогою транспортуючих газів і одночасно подрібнюють за допомогою стирання при ударному дробленні і висушують за рахунок енергії дроблення до залишкової вологості від 1 до 10мас.%.

У європейській заявці на патент EP-A 0 384 046 описується спосіб одержання часток простого ефіру целюлози, який включає здрібнювання у високошвидкісному повітреструминному ротаційному ударно-відбивному млині до розміру часток від 0,4 до 0,035мм простого ефіру целюлози з в'язкістю більш 100Па*с, визначеній для 2%-вого водяного розчину при 20°C з використанням трубки Уббелодде (eines Ubbelodhe Rohres).

У міжнародній заявці на патент WO 96/0074 називається спосіб здрібнювання простих ефірів целюлози, який включає екструзування гідратизованого простого ефіру целюлози через отвори з площею поперечного перерізу від 0,0075мм² до 1мм² (від 7,5×10⁻⁹м² до 1×10⁻⁶м²) і розрізування отриманого при цьому екструдату до бажаної довжини.

У європейській заявці на патент EP-A 0 835 881 описаний спосіб одержання порошків метилцелюлози зі спеціальної кривої ситового аналізу (кривої гранулометричного складу) за допомогою доведення грануляту метилгідроксикалкілцелюлози до вологовмісту від 30 до 70мас.% водою з наступним розмелюванням у ротаційному млині, причому за рахунок виділюваної при розмелюванні енергії одночасно відбувається висушування. За допомогою поділу на фракції (класифікації) одержують спеціальну криву ситового аналізу (криву гранулометричного складу).

У патенті США US-A 4 044 198 описується спосіб холодного розмелу похідних целюлози, відповідно до якого похідне целюлози із вмістом води від 40 до 150мас.% у розрахунку на суху вагу охолоджують рідким азотом і

піддають холодному розмелюванню.

У патенті США US-A 4 044 198 описаний спосіб, відповідно до якого сировину після етерифікації целюлози промивають гарячою водою майже до повного знесолення з наступним сепаруванням за допомогою центрифугування при високій температурі до вмісту води 50мас.% у розрахунку на загальну масу і доведенням за допомогою змішання з водою до вологовмісту від 60 до 70мас.% у розрахунку на загальну масу. Цю суміш пресують, гранулюють, сушать і розмелюють.

Відомі з рівня техніки способи здебільшого є многостадійними з попереднім висушуванням або попереднім наданням крихкості або пресуванням. Крім того, в усіх способах хімічний і/або термічний вплив на макромолекулу, особливо при переробці високов'язких продуктів з високим ступенем заміщення усе ще залишається настільки сильним, що при цьому відбувається дроблення макромолекули у розумінні зменшення довжини ланцюга, що стає особливо помітним при більш-менш значному зниженні в'язкості в порівнянні з використовуваними продуктами. Крім того, відбувається зроговіння поверхні продукту, підданого в процесі обробки стадіям попереднього надання крихкості або попереднього сушіння. Крім цього всі способи є високоенергозатратними для здрібнювання похідних целюлози після попереднього сушіння, надання крихкості або пресування.

Уже відомі способи, у яких усуваються деякі з вищезгаданих недоліків. Так, наприклад, у патенті Великобританії GB-A 2 262 527 описаний спосіб здрібнювання похідних целюлози за допомогою гелеутворення ефіру целюлози із вмістом води від 30 до 80мас.% при охолодженні до температури від -10 до 60°C з наступним висушуванням гелю в процесі здрібнювання (переважно, в ударно-відбивному млині). Нажаль, у патенті GB-A 2262527 не дається ніяких вказівок як для гідроксиетильованих змішаних ефірів метилцелюлози (таких, наприклад, як метилгідроксиетилцелюлоза або метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлоза), одержати продукт із насипною вагою більше 300г/л. При обробці метилгідроксиетилцелюлози відповідно до способу, описаного в патенті GB-A 2 262 527 для метилгідроксипропілцелюлози, одержують ватоподібний продукт із насипною вагою менше 250г/л. Результат висушування в процесі розмелювання метилцелюлози (приклад 3) з насипною вагою 270г/л також є не задовільним.

У міжнародній заявці на патент WO 98/907931 описаний спосіб одержання тонко-дисперсних похідних полісахариду за допомогою гелеутворення або розчинення простого ефіру целюлози із вмістом води від 35 до 99мас.% (переважно, від 60 до 80мас.%) у розрахунку на загальну масу і наступного висушування в процесі розмелювання, причому для транспортування і висушування розмеленого матеріалу використовують перегріту водяну пару. Так, наприклад, з гелю метилгідроксиетилцелюлози (МГЕЦ) за допомогою охолодження одержують гарячу суспензію, із вмістом сухої речовини 20мас.% у розрахунку на загальну масу. На наступній стадії цей гель переробляють у порошок. Охолодження гарячої суспензії, як це описано в міжнародній заявці на патент WO 98/907931, на жаль, є технічно дуже витратним і не приводиться яких-небудь вказівок для безупинного способу. Цей спосіб також уникає багатьох з вищезгаданих недоліків. Однак здрібнювання при цьому способі розмелювання з одночасним висушуванням ще не є достатнім, тому що лише 57мас.% здрібненої метилгідроксиетилцелюлози проходить через сито з розміром комірки 0,063 мм (приклад 3). Тільки лише за допомогою класифікації через повітреструминне сито досягається бажана тонкість здрібнювання. Крім цього, використання чистої водяної пари в якості транспортуючого і теплонесучого газу привносить недолік, зв'язаний з технологічною надійністю установки, яка розмелює, тому що при конденсації води разом з тонкодисперсним похідним полісахариду швидко утворюються плівки і відкладення. У результаті підвищуються витрати на експлуатаційне обслуговування. Тонкодисперсні продукти, більше ніж 95мас.% яких проходять через сито з розміром комірки 0,1мм або більше ніж 90мас.% яких проходять через сито з розміром комірки 0,063мм, відповідно до цієї заявки одержують тільки лише після диспергування розчинених похідних полісахариду в нерозчинюючому навколишньому середовищі і наступних стадіях здрібнювання, фільтрації і висушування (приклади 1 і 2).

Технічною задачею даного винаходу є тому створення способу одержання порошкоподібних водорозчинних похідних целюлози в якому:

- можна одержувати заданий ступінь здрібнювання,
- можна одержувати криву гранулометричного складу (ситового аналізу) із вмістом часток розміром менше 0,063мм більше 65мас.%,
- не спостерігається ніякого зроговіння продукту,
- можна регулювати насипну щільність продукту,
- не відбувається зовсім або відбувається лише мінімальне зниження в'язкості в порівнянні з вихідним продуктом і
- можна одержати гарний сипучий продукт.

Ця технічна задача може бути вирішена тим, що

а) похідне целюлози піддають набряканню або розчиняють у 50-80мас.% води в розрахунку на загальну масу і безпосередньо після цього

б) у високошвидкісному ударно-відбивному млині за допомогою тепло несучого і транспортуючого газу переводять воду, яка знаходиться в набрякломому або розчиненому похідному целюлози, у парову фазу, а розчинене або набрякле похідне целюлози переводять у твердому стані у форму тонкодисперсних часток,

в) відокремлюють частки від теплонесучого і транспортуючого газу і,

г) у разі потреби, сушать.

Удалося встановити, що отримані відповідно до цього способу похідні целюлози володіють високою насипною щільністю при гарній сипкості, а вміст дрібного пилу в продукті дуже малий. Не виявлено ніякого

зниження в'язкості, якщо тільки лише дуже мінімальне зниження в порівнянні з вихідними продуктами.

Похідні целюлози, які звичайно використовують у цьому способі, розчиняються або, щонайменше, набухають у воді. У більшості випадків їх одержують взаємодією целюлози з алкілуючим або гідроксиалкілуючим агентом. Вони можуть містити один або більше замісників типу: гідроксиетил, гідроксипропіл, гідроксибутил, метил, етил, пропіл, дигідроксипропіл, карбоксиметил, сульфоетил, гідрофобний довголанцюговий розгалужений або не розгалужений алкільний залишок, гідрофобний довголанцюговий розгалужений або не розгалужений алкіларильний або арилалкільний залишок, катіонний залишок, ацетат, пропіонат, бутират, лактат, нітрат, сульфат, причому деякі залишки, такі, наприклад, як гідроксиетил, гідроксипропіл, гідроксибутил, дигідроксипропіл, лактат знаходяться в положенні, яке дозволяє утворювати щеплені сополімери, а замісники похідних полісахариду за винаходом не обмежуються тільки цими залишками.

Прикладами похідних целюлози є гідроксиетилцелюлоза (ГЕЦ), гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), етилгідроксиетилцелюлоза (ЕГЕЦ), карбоксиметилгідроксиетилцелюлоза (КМГЕЦ), гідроксипропілгідроксиетилцелюлоза (ГПГЕЦ), метилцелюлоза (МЦ), метилгідроксипропілцелюлоза (МГПЦ), метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлоза (МГПГЕЦ), метилгідроксиетилцелюлоза (МГЕЦ), карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), гідрофобно модифікована гідроксиетилцелюлоза (гмГЕЦ), гідрофобно модифікована гідроксипропілцелюлоза (гмГПЦ), гідрофобно модифікована етилгідроксиетилцелюлоза (гмЕГЕЦ), гідрофобно модифікована карбоксиметилгідроксиетилцелюлоза (гмКМГЕЦ), гідрофобно модифікована гідроксипропілгідроксиетилцелюлоза (гмГПГЕЦ), гідрофобно модифікована метилцелюлоза (гмМЦ), гідрофобно модифікована метилгідроксипропілцелюлоза (гмМГПЦ), гідрофобно модифікована метилгідроксиетилцелюлоза (гмМГЕЦ), гідрофобно модифікована карбоксиметилцелюлоза (гмКМЦ), сульфоетилцелюлоза (СЕЦ), гідроксиетилсульфоетилцелюлоза (ГЕСЕЦ), гідроксипропілсульфоетилцелюлоза (ГПСЕЦ), метилгідроксиетилсульфоетилцелюлоза (МГЕСЕЦ), метилгідроксипропілсульфоетилцелюлоза (МГПСЕЦ), гідроксиетилгідроксипропілсульфоетилцелюлоза (ГЕГПСЕЦ), карбоксиметилсульфоетилцелюлоза (КМСЕЦ), гідрофобно модифікована сульфоетилцелюлоза (гмСЕЦ), гідрофобно модифікована гідроксиетилсульфоетилцелюлоза (гмГЕСЕЦ), гідрофобно модифікована гідроксипропілсульфоетилцелюлоза (гмГПСЕЦ), гідрофобно модифікована гідроксиетилгідроксипропілсульфоетилцелюлоза (гмГЕГПСЕЦ).

Алкільні замісники в хімії простих ефірів целюлози взагалі позначаються як DS. DS являє собою середнє число заміщених гідроксильних груп на одну ангідроглюкозну ланку. Заміщення на метил позначається, наприклад, як DS (метил) або DS(M). Заміщення на гідроксиалкіл звичайно позначається як MS. MS являє собою середнє число молів етерифікуючого агента на один моль ангідроглюкозної ланки, зв'язаної по типу простого ефіру. Етерифікація оксидом етилену в якості етерифікуючого агента позначається, наприклад, як MS (гідроксиетил) або MS (ГЕ). Етерифікація оксидом пропілену в якості етерифікуючого агента позначається, відповідно, як MS (гідроксипропіл) або MS (ГП). Визначення бічних груп здійснюється методом Цайзеля [der Zeisel-Methode Literatur: G. Bartelmus und R. Ketterer, Z. Anal. Chem. 286 (1977) 161-190].

Особливо переважним похідним целюлози є простий ефір целюлози, який володіє термічною точкою коагуляції у воді, такий, наприклад, як метилцелюлоза, метилгідроксиетилцелюлоза, метилгідроксипропілцелюлоза, метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлоза і гідроксипропілцелюлоза. У більшості випадків кращою є метилгідроксиетилцелюлоза DS (M) від 1 до 2,6 та MS (ГЕ) від 0,05 до 0,9, особливо, з DS (M) від 1,3 до 1,9 та MS (ГЕ) від 0,15 до 0,55 і метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлоза з DS (M) від 1 до 2,6 і MS (ГП) від 0,05 до 1,2 і MS (ГЕ) від 0,05 до 0,9, особливо, DS (M) від 1,3 до 1,9 і MS (ГП) від 0,05 до 0,6 і MS (ГЕ) від 0,15 до 0,55.

Водорозчинність похідних целюлози, які мають термічну точку коагуляції у воді, сильно залежить від температури. Нижче термічної крапки коагуляції такі похідні целюлози утворюють розчини або гелі. Крапка термічної коагуляції у воді являє собою температуру, при якій відбувається термокоагуляція похідних целюлози.

У процесі набрякання або розчинення руйнуються надупорядковані структури, отримані від вихідного целюлозного матеріалу. Тому у простих ефірів целюлози майже цілком губиться волокниста структура, причому лише частина простих ефірів целюлози, у яких дериватизація є достатньою, піддається набряканню або розчиненню. Отримані в такий спосіб набряклі або розчинені похідні целюлози містять не менше ніж від 25 до 50мас.% у розрахунку на тверду речовину розчинної або здатної до набрякання речовини у вихідному стані.

Отримані набряклі або розчинені похідні целюлози представляють в'язко-еластичні системи, властивості яких згідно кількості розчинника і похідному целюлози відповідають текучому під власною вагою розчину, еластичному гелю або м'якому, але тендітному твердому тілу.

Вміст води вибирають так, щоб досягти достатнього ступеня набрякання або розчинення для того, щоб зруйнувати надупорядковані структури й одержати бажану насипну вагу. Для цього доцільним є вміст води від 50 до 80мас.%, переважно, від 65 до 78мас.%, найбільш переважно, від 68 до 76мас.% у розрахунку на загальну масу. Несподівано було знайдено, що для досягнення бажаної насипної ваги здрібнених продуктів необхідно мінімальний специфічний вміст води. Серед іншого цей показник змінюється в залежності від виду замісників, ступеню етерифікації і молекулярної маси похідних целюлози. У загальному випадку, при більш високому ступені етерифікації потрібний менший вміст води. Також у загальному випадку при більш низькій молекулярній масі потрібний менший вміст води. Рекомендується в кожному окремому випадку визначати оптимальний вміст води для перероблюваного похідного целюлози в порядку експерименту.

Відповідно до одного варіанта здійснення способу простий ефір целюлози з термічною точкою коагуляції у воді, переважно, метилцелюлозу, метилгідроксиетилцелюлозу, метилгідроксипропілцелюлозу, метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлозу, гідроксипропілцелюлозу переводять у набряклий стан або у розчин за допомогою добавки холодної води, можливо, з допоміжною додатковою водою до досягнення температури

нижче точки коагуляції, в результаті чого відбувається значне руйнування надупорядкованої структури, наприклад, волокнистої структури. Переважно, використовують простий ефір целюлози у формі вологого залишку на фільтрі. Особливо переважно, використовують вологий залишок на фільтрі метилгідроксиетилцелюлози, метилгідроксипропілцелюлози, метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлози або метилцелюлози із вмістом води від 40 до 65мас.%, яка змішується з додатковою водою і охолоджується. Переважно, домішують холодну воду і безпосередньо після цього гомогенізують. Так, наприклад, воду безупинно домішують у двовалковому змішувачі, і безпосередньо після цього суміш гомогенізують за допомогою різання і змішування. Для цього придатні як односпрямовані, так і протиспрямовані машини, причому кращі односпрямовані машини з аксальною порожниною. Конфігурація шнека повинна задовольняти необхідним умовам таким чином, щоб з одного боку, досягався необхідний змішувальний вплив, а з іншого боку, щоб вплив, який ріже, регулювався так, щоб не відбувалося ніякого неприпустимого впливу на матеріал, що, можливо, могло б привести до скорочення довжини молекулярного ланцюга. Завдяки порівняно невеликому нахилу, який ріже, виділяються, так називані, двомульдеві змішувальні машини (Doppelmuldenknetmaschinen) з двома горизонтально розташованими лопатами, які перемішують і глибоко входять у зачеплення один з одним і, як і в двошнекових змішувачів, взаємно очищаються [фірма IKA, фірма List]. Завдяки різним швидкостям обертання валків, у продукті похідного целюлози, який змішується, досягається необхідне тертя, а, отже, гарне диспергування і гомогенізація метилцелюлози у воді.

Для гомогенізації придатні одновалкові змішувачі безупинної дії, які зараховуються до, так називаних, Reflectoren®, котрі є високопродуктивними змішувачами з конструкцією модульного типу, які складаються з многосекційного змішувального циліндра, котрий обігривається й охолоджується, і змонтованого з однієї сторони лопатевого змішувального пристрою [фірма Lipp]. Також придатні, так називані, штифтовий циліндричний екструдер (Stiftzylinder-Extruder) або Stifitconvert®-екструдер [фірма Berstorff], використовувані для одержання каучукових і гумових сумішей. Вправлені в його корпус штифти служать у якості контролери пори (Widerlager) для усунення побічного спільного обертання продукту, який змішується, валом. Одновалкові шнекові машини без бар'єрів переміщення для вищезгаданої задачі не придатні.

Для точного регулювання часу обробки і/або для керування рівнобіжними дифузійними реакціями кращі агрегати періодичної дії в порівнянні з апаратами безупинної дії. Для описаної задачі особливо придатні змішувачі з, так називаними, дволопатеви́ми сі́ма-мішалками [фірма Fima] у горизонтальному положенні. Лопати працюють з різними швидкостями і перекидаються в напрямку обертання. Для спорожнювання змішувача в області сідловини розташований розвантажувальний шнек. Придатний також змішувальний контейнер з вертикально розташованим валом, який перемішує, коли для зменшення побічного одночасного обертання змішуваної маси валом, який перемішує, використовують придатний переривник потоку на стінці контейнера, і завдяки цьому інтенсивний вплив, який перемішує, переноситься на перемішувану масу [фірма Bayer]. Важіль змішувача розташований таким чином, що крім перемішування усього вмісту контейнера виявляється також спрямований вниз пресуючий вплив, у результаті чого розташований на дні контейнера розвантажувальний шнек постійно заповнюється матеріалом. Для періодичного процесу гомогенізації похідних целюлози з водою придатний також змішувальний контейнер з подвійними стінками і планетарним пристроєм, який перемішує, і рядним гомогенізатором. Планетарний пристрій, який перемішує, сприяє інтенсивному перемішуванню вмісту контейнера і гарантує майже не маюче відкладень очищення внутрішніх стінок контейнера, які піддаються дії температури. Додаткової гомогенізації сприяє з'єднана байпасом ротор/статорна система.

Потім набряклі або розчинені похідні целюлози переводять у стан твердого тіла в, переважно, безситовому високошвидкісному ударно-відбивному млині так, що при цьому вода, яка знаходиться в набряклому або розчиненому похідному целюлози, переводиться в парову фазу, а, з іншого боку, набрякле або розчинене похідне целюлози за допомогою фазового переходу переводиться у твердий стан, причому при цих процесах відбувається зміна форми похідного целюлози під впливом зовнішніх сил (удар, зрушення).

Завантаження похідного целюлози у пристрій для розмелювання з одночасним сушінням може відбуватися в залежності від консистенції матеріалу, який завантажуються, за допомогою відомих завантажувальних органів, відповідно до відомого рівня техніки. Може вироблятися попереднє дроблення штранг, які завантажуються, на окремі штранги, котрі, у разі потреби, додатково дроблять у поперечному напрямку, причому окремі штранги мають площу поперечного перерізу більше 1мм². Матеріал, який завантажуються, переважно, продавлюється через протиральне сито, і при цьому формуються окремі штранги. Подібним чином можуть використовуватися одно- або двовалкові шнекові машини з насадкою у вигляді диску з отворами (м'ясорубка). Штранги безупинно довжини можуть бути нарізані на більш маленькі відрізки за допомогою механізму, який ріже, можливо, після диску з отворами. При дозуванні шнеків можлива подача екструдованих штранг безпосередньо в зону розмелювання.

Розмелювання з одночасним сушінням здійснюють у безситовому високошвидкісному ударно-відбивному млину, переважно, у безситовому, у якій похідне целюлози піддається ударному і/або зрушувальному впливу. Млини подібного типу відомі [наприклад, з патенту США US-A 4 747 550, німецької заявки на патент DE-A 3 811 910 або європейської заявки на патент EP-A 0 775 526].

У якості теплонесучого і транспортуючого газу для розмелювання з одночасним сушінням використовують інертний газ, повітря, суміш водяної пари з інертним газом або повітрям або водяною парою, причому вміст водяної пари, переважно, визначається тим, що використовувану у якості розчинника для похідного целюлози воду випарюють.

У якості інертного газу можуть бути використані будь-які гази або газові суміші з точкою роси нижче кімнатної температури. Переважно використовують азот, діоксид вуглецю, повітря, газоподібні продукти згоряння

або суміші цих газів. Температура транспортуючих інертних газів або повітря може бути обрана будь-якою, переважно, вона знаходиться в межах 0-300 °С. Особливо використовують інертний газ або повітря з температурою в межах 5-50°С, особливо, з температурою навколишнього середовища. Газ або газова суміш може бути попередньо нагріта за допомогою теплообмінника або, як у випадку газоподібних продуктів згоряння, є вже гарячими. У випадку циркуляції інертний газ або повітря можуть подаватися в будь-яких місцях установки, яка розмелює. Так, наприклад, грубі зерна можуть повертатися в зону розмелювання пневматично, а транспортуючий потік вибирають таким, щоб уводилася бажана кількість інертного газу або повітря. Подача інертного газу або повітря може відбуватися, наприклад, з боку усмоктування вентилятора або в місці з матеріалом, який розмелюється. Подача інертного газу або повітря, переважно, може також відбуватися одночасно з різних місць пристрою, який розмелює. Подачу інертного газу або повітря здійснюють тоді, переважно, у масовому співвідношенні з внесеною випареною водою від 1:99 до 60:40, переважно, у масовому співвідношенні від 3:97 до 40:60, особливо переважно, у масовому співвідношенні від 5:95 до 30:70. При цьому вода, яка надходить, вноситься розчиненим або набряклим похідним целюлози і випарюється в процесі розмелювання з одночасним сушінням або подається в млин безпосередньо у вигляді води або водяної пари. Випарена кількість води розраховується в такий спосіб:

Кількість водяної пари [кг/год] = подавана кількість води або водяної пари [кг/год]+ внесена кількість гелю [кг/год].мас.% води в гелі /100мас.% - витрата порошку метилцелюлози [кг/год].мас. % вологості /100мас.%. Оскільки останній член рівняння є, як правило, дуже маленьким у порівнянні з першим і другим членами

рівняння, то кількість водяної пари приблизно може бути розрахована в такий спосіб:

Кількість водяної пари [кг/год]= подавана кількість води або водяної пари [кг/год]+ внесена кількість гелю [кг/год].мас.% води в гелі /100мас.%. У тому випадку, якщо в млин не подається ніякої додаткової води або водяної пари, то кількість водяної пари приблизно розраховується в такий спосіб:

Кількість водяної пари [кг/год]= внесена кількість гелю [кг/год].мас.% води в гелі /100мас.%. Завдяки великій кількості циркулюючого газу в порівнянні з кількістю води, яка вводиться, і інертного газу або повітря забезпечується змішання водяних пар з інертним газом або повітрям.

Розчинене або набрякле похідне целюлози подрібнюють у результаті багаторазового ударного або ріжучого (зрушуючого) впливу між обертовими і нерухомими або обертовими в протилежному напрямку робочими органами, які розмелюють, і/або внаслідок зіткнення декількох часток. Необхідна для цього тепла енергія лише частково надходить за рахунок теплонесучого газу. Перетворювана при терті в тепло електрична енергія приводу млина одночасно сприяє сушінню.

Тонкодисперсні тверді частки відокремлюють від газового потоку, наприклад, у сепараторі, розташованому після пристрою для розмелювання з одночасним сушінням. Такий сепаратор може являти собою гравітаційний сепаратор, такий як циклон, або також фільтраційний сепаратор. У залежності від типу конструкції млину може здійснюватися внутрішня класифікація за допомогою просівання. Великі частки, які можуть бути присутніми, відокремлюються від тонкого помелу внаслідок переважного впливу відцентрової сили над стискальним зусиллям транспортуючого газу. Продукт тонкого помелу вноситься з камери, яка розмелює, разом із транспортуючим газом у вигляді готового продукту. Грубі ж частки повертаються знову в зону розмелювання по внутрішньому або зовнішньому рециркуляційному контуру для грубих часток. Розмелювання з одночасним сушінням виробляється так, щоб не було необхідності в додатковій стадії класифікації за допомогою сепарації або просівання. Однак, грубі зерна, переважно, сепарують за допомогою контрольного просівання. Для цього використовують сито з комірками розміром від 0,125мм до 1мм. Сепарована груба фракція складає менше 15мас.%, переважно, менше 7мас.%, особливо переважно, менше 3мас.% у розрахунку на загальну масу висушеного в процесі розмелювання похідного целюлози. Ця відділена груба фракція, у разі потреби, може повертатися назад у млин або змішуватися з продуктом, який надходить.

Теплонесучий і транспортуючий газ (млиновий газ) може рециркулювати, у цьому випадку зайву частину його витягають у вигляді частини потоку. Кількість рециркулюючого газу [кг/год] у рециркуляційному контурі відноситься до кількості води, яка привноситься, [кг/год] і інертного газу або повітря [кг/год], переважно, як 5:15, особливо, як 8:12. Перед пристроєм для розмелювання з одночасним сушінням розташовується теплообмінник, який нагрівається за рахунок випарювання води, яка міститься в похідному целюлози, і тепловтрати млинового газу, який охолоджується.

Водяна пара, яка міститься в частині потоку млинового газу, котра витягається, у разі потреби, може конденсуватися після фільтрації гарячого газу з регенерацією тепла.

Тонкодисперсні тверді частки, у разі потреби, можуть бути висушені до бажаної вологості у сушильних пристроях, відповідно до відомого рівня техніки. Сушіння доцільно здійснювати в конвекційних сушарках, переважно, у прямооточних пневматичних сушарках, круглих сушарках або подібних агрегатах. Сушіння в процесі розмелювання, переважно, здійснюють таким чином, що відсутня необхідність у наступній додатковій стадії сушіння.

Для модифікації профілю властивостей кінцевого продукту, у разі потреби, перед, у процесі або після однієї або декількох стадій способу: набрякання або розчинення похідного целюлози у воді, розмелювання з одночасним сушінням набряклого або розчиненого похідного целюлози, сушіння тонкодисперсного похідного целюлози, можуть додаватися модифікатори, добавки і/або активні речовини.

Під модифікаторами варто розуміти такі речовини, які впливають на похідне полісахариду. Типовими модифікаторами є окислювачі, такі як пероксид водню, озон, гіпогалогеніди, перборати і перкарбонати, а також поперечно зшиваючі агенти, наприклад, діальдегіди, такі як гліоксаль або діальдегід глутарової кислоти,

полі-функціональні епоксиди, поліфункціональні ізоціанати, органічні кислоти, мінеральні кислоти, органічні і неорганічні солі, однак, не обмежуючи ними.

Під добавками варто розуміти такі речовини, які не роблять ніякого хімічного впливу на похідне полісахариду. Типовими добавками є консерватори, диспергатори, вспінювачі, поростворювачі, пігменти, неіоногенні, аніоноактивні і катіоноактивні синтетичні і природні полімери та їхні похідні, наприклад, простий ефір крохмалю, такий як гідроксиетил- або гідроксипропілкрохмаль, органічні і неорганічні солі, однак, не обмежуючи ними.

Під активними речовинами варто розуміти речовини, які не роблять ніякого хімічного впливу на похідне целюлози і не використовуються для похідного целюлози в якості сполучного. Типовими активними речовинами є засоби захисту рослин і фармацевтично активні речовини, але не обмежуючи ними.

Похідні целюлози відповідно до цього винаходу можуть мати численне застосування. Вони можуть використовуватися в якості водорозчинних або розчинних у розчинниках згущувачів або сполучних у фарбуванні, фармацевтиці, косметичі або харчових продуктах. Вони можуть використовуватися як покриття і сполучних, наприклад, у фармацевтиці. Іншим призначенням є використання у якості захисного колоїду, наприклад, у суспензійній полімеризації.

Під продуктами цього способу маються на увазі тонкодисперсні похідні целюлози, причому вони в значній мірі зберігають надмолекулярну структуру вихідного матеріалу, наприклад, волокнисту структуру.

Отримані способом відповідно до винаходу тонкодисперсні похідні целюлози, у разі потреби, піддають автономно аналізу для визначення розміру часток методом лазерної дифракції (відомий рівень техніки, наприклад, Sympatec HELOS (H 1007) & RODOS). При цьому аналіз дифракційної картини роблять спочатку з припущенням наявності сферичних часток і постійної справжньої щільності по загальному спектру розміру часток. При цьому несподівано виявлене значне розходження в порівнянні з продуктами, отриманими відповідно до відомого з рівня техніки способу. Так, у продукті, отриманому способом за винаходом, виявлено менше 5мас.%, переважно, менше 2мас.% у розрахунку на загальну масу часток розміром менше 15мкм. Було знайдено менше 2мас.%, переважно, менше 1мас.% у розрахунку на загальну масу часток розміром менше 10мкм і менше 1мас.%, переважно менше 0,5мас.%, найбільш переважно, менше 0,1мас.% у розрахунку на загальну масу часток розміром менше 5мкм. З цього випливає явно зменшений вміст тонкого пилу і більш вузький розподіл часток за розміром в порівнянні з продуктами відповідно до відомого рівня техніки.

За допомогою зміни швидкості обертання ротора і разом з тим окружної швидкості високошвидкісного газоструминного ротаційного ударно-відбивного млина може бути досягнутий заданий ступінь здрібнювання і разом з цим крива ситового аналізу (гранулометричного розподілу). Тому для керування млином частину потоку продукту, переважно, витягають із сепаратора продукту (циклон, фільтраційний сепаратор) і безупинно аналізують методом визначення розміру часток. У якості альтернативи безпосередньо в лінію, котра подає, можуть бути інтегровані система добору проб і вимірювальна система. Переважно, для цього використовують спосіб лазерної дифракції.

Завдяки такому способу дії, можна дотримувати вузьку область у відношенні бажаної кривої ситового аналізу (гранулометричного розподілу). Таким чином, можна досягати задану ступінь помелу, причому у відношенні кумульованого просіву через сито з розміром комірок 0,063мм досягається точність ± 5 мас.%. Після цього складають криві ситового аналізу (гранулометричного складу), котрі одержують для заданих величин 40, 50, 60, 70, 80, 90мас.% менше 0,063мм для продукту з насипною вагою в межах від 300 до 500г/л. Більш широкий розподіл часток за розмірами може бути отриманий змішанням порошків з різними кривими ситового аналізу (гранулометричного складу).

Сито для аналізу відповідає DIN ISO 3310. Наведені нижче світлові розміри осередків відповідають стандарту США ASTM E11-61 як зазначено нижче:

ASTME11-61

0,25мм	62 меш
0,125мм	120 меш
0,063мм	230 меш

Крива ситового аналізу А

Мас. % кумульованого просіву

<0,25мм	98,5-100
<0,2мм	95-100
<0,16мм	89-98
<0,125мм	79-92
<0,1мм	65-80
<0,063мм	35-45

Крива ситового аналізу В

Мас. % кумульованого просіву

<0,25мм	99-100
<0,2мм	98-100

5	<0,16мм	93-990
	<0,125мм	85-94,5
	<0,1мм	75-88
	<0,063мм	45-55

Крива ситового аналізу С

	Мас. % кумульованого просіву	
10	<0,25мм	99-100
	<0,2мм	98,5-100
	<0,16мм	95,5-100
	<0,125мм	89-96,5
	<0,1мм	81-91,5
15	<0,063мм	55-65

Крива ситового аналізу D

	Мас. % кумульованого просіву	
20	<0,25мм	99,5-100
	<0,2мм	99,0-100
	<0,16мм	97,0-100
	<0,125мм	93-98
	<0,1мм	86-94,5
25	<0,063мм	65-75

Крива ситового аналізу E

	Мас. % кумульованого просіву	
30	<0,25мм	99,9-100
	<0,2мм	99,5-100
	<0,16мм	97,5-100
	<0,125мм	95,5-99,5
	<0,1мм	91-97
35	<0,063мм	75-85

Крива ситового аналізу F

	Мас. % кумульованого просіву	
40	<0,25мм	99,9-100
	<0,2мм	99,5-100
	<0,16мм	98,5-100
	<0,125мм	96,5-99,9
	<0,1мм	94-99,5
45	<0,063мм	85-95

Насипну щільність тонкодисперсного похідного целюлози можна регулювати в способі відповідно до винаходу за допомогою стадій набрякання і розчинення від більше/дорівнює 0,15кг/л до більше/дорівнює 0,5кг/л. Переважно одержують продукти з удаваною насипною вагою більше/дорівнює 0,3кг/л і менше/дорівнює 0,5кг/л.

Приклади

Приклад одержання гелю

У контейнері змішувача з вертикально розташованим перемішуючим валом, робочий орган якого розташований так, що охоплює всю камеру змішання, безупинно змішували з водою вологий осад на фільтрі (корж) метилгідроксиетилцелюлози із вмістом води 55мас.% у розрахунку на загальну масу (з метилгідроксиетилцелюлози DS (метил) = 1,51 і MS (гідроксиетил) = 0,28) таким чином, що одержували гель метилгідроксиетилцелюлози із вмістом твердої речовини 25% у розрахунку на загальну масу. Для зменшення побічного спільного обертання матеріалу на стінки контейнера розташований обмежник потоку. Лопата мішалки на перемішуючому валу розташована так, що крім перемішуючого впливу вона робить спрямовану вниз пресуючу дію, у результаті чого встановлений на дні контейнера розвантажувальний шнек постійно завантажується матеріалом. Гель уловлюють і безпосередньо після цього переробляють у тонкодисперсні продукти метилгідроксиетилцелюлози (прикладі розмелювання з одночасним сушінням (PC) 1, 4, 5).

Приклади: Розмелювання з одночасним сушінням

Установка, яка розмелює, складається з безситового високошвидкісного газострумінного ротаційного ударно-відбивного млина (тип Ultra Rotor II, Altenburger Maschinen Jacketing GmbH) з вертикально розташованим приводним валом і відбійною плитою, яка просіває, діаметром 0,5м з 16 дробильними плитами, які діють назустріч профільованій протилежній відбійній плиті. Окружна швидкість ротора визначається швидкістю обертання (числом обертів) ротора і розраховується відповідно до формули $U = \pi \cdot n \cdot d$, де n - число обертів

ротора і $d=0,5\text{м}$. Число обертів ротора (швидкість його обертання) регулюють розподільним механізмом млина. Після млина розташований циклон з діаметром $0,6\text{м}$, де відокремлюється основна частина продукту тонкого помелу. Безпосередньо після цього газовий потік звільняється від залишкового пилу в двох паралельно розташованих рукавних фільтрах з поверхнею 12м^2 кожний. З боку очищеного газу розташований відцентровий вентилятор, який направляє очищений від пилу газовий потік у теплообмінник, де млиновий газ нагрівається знову до необхідної температури сушіння.

Продукт, який завантажується, (вологе похідне целюлози) дозують за допомогою дозуючого шнека в млин на рівні першої і другої відбійних плит. За допомогою перфорованої плити, розташованої перед дозуючим шнеком, матеріал, який завантажується, дроблять у вигляді окремих штранг діаметром близько 10мм . Додатково в різних місцях установки (вентилятор, ударно-відбивний млин, циклон) подають дозовану кількість азоту. У цілому кількість азоту, яка вводиться, складає біля від 20 до 45кг/год .

Зайву частину суміші водяної пари/азоту витягають і конденсують у водострумінному вентиляторі водяну пару, яка міститься.

Приклад 1

Гель метилгідроксиетилцелюлози (із метилгідроксиетилцелюлози з DS (метил) $=1,51$ і MS (гідроксиетил) $=0,28$) із вмістом твердої речовини 25% у розрахунку на загальну масу розмелювали відповідно до описаного вище режиму технологічної проводки при витраті гелю 114кг на годину і сушили. Подавана суміш водяна пара/азот мала температуру від 230 до 250°C при нормальному тиску. Після камери, яка розмелює, температура суміші водяної пари/азоту складала 130°C . Кількість рециркулюючого газу складала 1800 технічних кубометрів на годину (обмірюване при 125°C).

При швидкості обертання ротора ударно-відбивного млина 3550с^{-1} одержали тонкодисперсну метилгідроксиетилцелюлозу (МГЕЦ) з насипною вагою 403г/л і в'язкістю, обмірюваною для 2% -вого водяного розчину $87500\text{мПа}\cdot\text{с}$ при 20°C і $2,55\text{л/с}$ (віскозиметр Haake Rotovisko). Отриманий порошок мав просів через сито з розміром комірок $0,063\text{мм}$ $75,6\text{мас.}\%$. Визначення розміру часток методом лазерної дифракції показав наступні результати: $4,7\text{мас.}\%$ - $<15,5\text{мкм}$; $2,1\text{мас.}\%$ - $<11\text{мкм}$ і $0,74\text{мас.}\%$ - $<5,5\text{мкм}$. Вологість продукту складала менше $2\text{мас.}\%$ у розрахунку на загальну масу.

Приклад 2

Гель метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлози (з метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлози з DS (метил) $=1,54$ і MS (гідроксиетил) $=0,1$ і MS (гідроксипропіл) $=0,24$) із вмістом твердої речовини 22% у розрахунку на загальну масу розмелювали відповідно до описаного вище режиму технологічної проводки при витраті гелю 142кг на годину і сушили. Подавана суміш водяна пара/азот мала температуру від 250 до 270°C при нормальному тиску. Після камери, котра розмелює, температура пари складала 130°C . Кількість рециркулюючого газу складала 1750 технічних кубометрів на годину (обмірюване при 125°C).

При швидкості обертання ротора ударно-відбивного млина 3550с^{-1} одержали тонкодисперсну метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлозу (МГПГЕЦ) з насипною вагою 409г/л і в'язкістю, обмірюваною для 2% -вого водяного розчину $49800\text{мПа}\cdot\text{с}$ при 20°C та $2,55\text{л/с}$ (віскозиметр Haake Rotovisco). Отриманий порошок просівали через сито з розміром комірок $0,063\text{мм}$ $78,8\text{мас.}\%$, через сито з розміром комірок $0,125\text{мм}$ $98,0\text{мас.}\%$ і через сито з розміром комірок $0,250\text{мм}$ $99,9\text{мас.}\%$. Вологість продукту складала менше $2\text{мас.}\%$ у розрахунку на загальну масу.

Приклад PC 3

Гель метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлози (з метилгідроксипропілгідрокси-етилцелюлози з DS (метил) $=1,53$ і MS (гідроксиетил) $=0,28$ і MS (гідроксипропіл) $=0,29$) із вмістом твердої речовини 25% у розрахунку на загальну масу розмелювали відповідно до описаного вище режиму технологічного проведення при витраті гелю 107кг на годину і сушили. Подавана суміш водяна пара/азот мала температуру від 210 до 230°C при нормальному тиску. Після камери, яка розмелює, температура пари складала 130°C . Кількість рециркулюючого газу складала 1750 технічних кубометрів на годину (обмірюване при 125°C).

При швидкості обертання ротора ударно-відбивного млина 3550с^{-1} одержали тонкодисперсну метилгідроксипропілгідроксиетилцелюлозу (МГПГЕЦ) з насипною вагою 408г/л і в'язкістю, обмірюваною для 2% -вого водяного розчину $8200\text{мПа}\cdot\text{с}$ при 20°C і $2,55\text{л/с}$ (віскозиметр Haake Rotovisko). Отриманий порошок просівали через сито з розміром комірок $0,063\text{мм}$ $71,8\text{мас.}\%$, через сито з розміром комірок $0,125\text{мм}$ $96,8\text{мас.}\%$ і через сито з розміром комірок $0,250\text{мм}$ $99,9\text{мас.}\%$. Визначення розміру часток методом лазерної дифракції показав наступні результати: $4,5\text{мас.}\%$ $<15,5\text{мкм}$; $2,0\text{мас.}\%$ $<11\text{мкм}$ і $0,6\text{мас.}\%$ $<5,5\text{мкм}$. Вологість продукту складала менше $2\text{мас.}\%$ у розрахунку на загальну масу. В'язкість продукту, обмірювана для 2% -вого водяного при 20°C і $2,55\text{л/с}$ (віскозиметр Haake Rotovisko) в одиницях $[\text{мПа}\cdot\text{с}]$ приведена в нижченаведеній таблиці під скороченням $V2$. Для ситових аналізів приведений кумульований просів в $\text{мас.}\%$. Також у $\text{мас.}\%$ приведені дані лазерного дифракційного аналізу.

Приклади 1, 4-8

Вміст твердої речовини в гелі (приклади 1, 4, 5) дає дуже гарні результати у відношенні кривої ситового аналізу (гранулометричного складу) і насипної ваги. При підвищенні вмісту твердої речовини в гелі можна одержувати меншу насипну вагу, а також при однаковій швидкості обертання ротора одержувати явно більш грубий гранулометричний склад згідно кривої ситового аналізу (приклади 6, 7, 8).

Приклади	1	4	5	6	7	8
DS (М)	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51

MS (ГЕ)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Вміст твердої речовини у вихідному продукті, [%]	45	45	45	45	45	45
Вміст твердої речовини в гелі, [%]	25	25	25	45	45	45
Витрата гелю, [кг/год.]	114	106	130	79	77	77
Температура перед млином, [°C]	230-250	230-245	250-270	155-175	160-180	170-190
Температура після млина, [°C]	130	130	130	130	130	130
Кількість рециркулюючого газу 125°C, [м³/год.]	1800	1800	1700	1800	1800	1750
Число обертів ротора[1/с]	3550	3175	2470	3550	3175	2470
Ситовий аналіз						
<0,25мм	99,9	99,9	99,0	99,5	99,4	98,2
<0,2мм	99,8	99,8	98,1	98,6	98,0	93,9
<0,16мм	99,4	99,3	95,4	96,3	95,0	88,4
<0,125мм	97,3	95,8	89,7	91,6	89,2	79,9
<0,1мм	93,0	89,8	82,3	83,5	80,2	69,3
<0,063мм	75,6	66,1	55,9	54,7	52,9	43,3
В'язкість продукту V2	87500	90150	93680	98691	91920	99280
Вологість продукту, [мас. %]	1,0	1,0	1,1	1,7	1,7	1,9
Насипна вага, [г/л]	403	397	395	266	264	261

Приклади 9-14

Вміст твердої речовини в гелі (приклади 11 і 12) дає дуже гарні результати у відношенні кривої ситового аналізу і насипної ваги. Менший вміст твердої речовини в гелі приводить до меншої витрати гелю (приклади 9 і 10), тому що звичайно приводить до більш високої споживаної млином потужності. При підвищенні вмісту в гелі твердої речовини можна одержувати більш низьку насипну вагу (приклади 13 і 14).

Приклади	9	10	11	12	13	14
DS (M)	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
MS (ГЕ)	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Вміст твердої речовини у вихідному продукті, [%]	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5
Вміст твердої речовини в гелі, [%]	22,5	22,5	26	26	30	30
Витрата гелю, [кг/год.]	53	54	103	107	110	99
Температура після млина, [°C]	120	120	120	120	120	120
Число обертів ротора[1/с]	4420	3540	4420	3540	4420	3540
Ситовий аналіз						
<0,25мм	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	99,9
<0,2мм	99,9	99,6	99,9	100,0	100,0	99,9
<0,16мм	99,8	98,5	99,9	99,9	100,0	99,5
<0,125мм	98,9	95,0	99,8	99,6	99,8	97,4
<0,1мм	96,8	90,0	98,8	98,1	98,0	92,8
<0,063мм	86,6	70,4	92,9	88,1	85,9	71,3
В'язкість продукту V2	13300	14700	15000	15900	16100	15900
Вологість продукту, [мас. %]	1,4	1,5	2,1	1,6	2,1	1,6
Насипна вага, [г/л]	360	367	324	334	247	267

Приклади 13-15

Гель метилгідроксиетилцелюлози (з метилгідроксиетилцелюлози з DS (метил) =1,57 і MS (гідроксиетил) =0,40) з різним вмістом твердої речовини розмелювали відповідно до описаного вище технологічного режиму проведення і сушили (температура після млина: 130°C).

При швидкості обертання ротора ударно-відбивного млина 3550с⁻¹ одержали метилгідроксиетилцелюлозу з наступними показниками:

Приклади	15	16	17
Вміст твердої речовини в гелі, [%]	19	22	25
Витрата гелю, [кг/год.]	61	140	183
Витрата метилцелюлози (МЦ), [кг/год.]	11,6	30,8	34,8
Ситовий аналіз			
<0,25мм	98,5	99,7	99,8
<0,2мм	97,3	99,3	99,6
<0,16мм	94,8	98,3	99,0
<0,125мм	87,6	94,8	96,8
<0,1мм	76,9	89,0	91,1
<0,063мм	40,4	65,5	69,2
В'язкість продукту, V2	66900	96300	91300
Вологість продукту, [мас. %]	0,8	0,9	1,1

Робили розмелювання з одночасним сушінням у кожнім випадку при максимально можливій витраті гелю. При цьому витрата гелю (або метилцелюлози) у прикладі 15 (вміст твердої речовини в гелі 19%) явно нижче, ніж у прикладах 16 і 17. Крім того, гранулометричний склад відповідно до лінії ситового аналізу в прикладі 15 явно більш грубий, а в'язкість явно нижча, ніж у порівняльному зразку. Обертання ротора млина в прикладі 15 було дуже поганим, що привело до 5 остановів млина за період 4,5 години через більш високу споживану потужність. У прикладах 16 і 17 обертання ротора було дуже гарним.

Формула винаходу

1. Порошкоподібне водорозчинне похідне целюлози, яке відрізняється тим, що воно містить у розрахунку на загальну масу менше 20 мас.% часток розміром менше 15 мкм, менше 10 мас.% часток розміром менше 10 мкм і менше 2 мас.% часток розміром менше 5 мкм.
2. Порошкоподібне водорозчинне похідне целюлози за п. 1, яке відрізняється тим, що воно містить у розрахунку на загальну масу менше 5 мас.% часток розміром менше 15 мкм, менше 2 мас.% часток розміром менше 10 мкм і менше 1 мас.% часток розміром менше 5 мкм.
3. Порошкоподібне водорозчинне похідне целюлози згідно з п. 1 або 2, яке відрізняється тим, що при ситовому аналізі через набір сит воно має криву ситового аналізу в наступних межах:

крива ситового аналізу А	
	кумуляований просів, мас. %
<0,25мм	98,5-100
<0,2мм	95-100
<0,16мм	89-98
<0,125мм	79-92
<0,1мм	65-80
<0,063мм	35-45

або

крива ситового аналізу В	
	кумуляований просів, мас. %
<0,25мм	99-100
<0,2мм	98-100
<0,16мм	93-100
<0,125мм	85-94,5
<0,1мм	75-88
<0,063мм	45-55,

або

крива ситового аналізу С	
	кумуляований просів, мас. %
<0,25мм	99-100
<0,2мм	98,5-100
<0,16мм	95,5-100
<0,125мм	89-96,5
<0,1мм	81-91,5
<0,063мм	55-65,

або

крива ситового аналізу D	
	кумуляований просів, мас. %
<0,25мм	99,5-100
<0,2мм	99,0-100
<0,16мм	97,0-100
<0,125мм	93-98
<0,1мм	86-94,5
<0,063мм	65-75,

або

крива ситового аналізу Е	
--------------------------	--

- кумуляований просів, мас. %
- | | |
|----------|-----------|
| <0,25мм | 99,9-100 |
| <0,2мм | 99,5-100 |
| <0,16мм | 97,5-100 |
| <0,125мм | 95,5-99,5 |
| <0,1мм | 91-97 |
| <0,063мм | 75-85, |
- або
- крива ситового аналізу F
- | | |
|----------|-----------|
| <0,25мм | 99,9-100 |
| <0,2мм | 99,5-100 |
| <0,16мм | 98,5-100 |
| <0,125мм | 96,5-99,9 |
| <0,1мм | 94-99,5 |
| <0,063мм | 85-95. |
- кумуляований просів, мас. %
4. Порошкоподібне водорозчинне похідне целюлози згідно з пп. від 1 до 3, яке відрізняється тим, що воно є похідним целюлози з групи, котра включає метилцелюлозу, метилгідроксіетилцелюлозу, метилгідроксипропілцелюлозу або метилгідроксипропілгідроксіетилцелюлозу.
5. Спосіб одержання порошкоподібного водорозчинного похідного целюлози, який відрізняється тим, що:
- а) похідне целюлози піддають набряканню або розчиняють у 50-80 мас. % води в розрахунку на загальну масу і безпосередньо після цього
- б) у високошвидкісному ударно-відбивному млині за допомогою газу-теплоносія і транспортуючого газу переводять воду, яка знаходиться в розчиненому або набряклому похідному целюлози, в парову фазу, а розчинене або набрякле похідне целюлози переводять у стані твердого тіла у форму тонкодисперсних часток,
- в) відокремлюють частки від газу-теплоносія і транспортуючого газу і
- г) у разі потреби, сушать.
6. Спосіб згідно з п. 5, який відрізняється тим, що на стадії б) використовують безситовий високошвидкісний ударно-відбивний млин.
7. Спосіб згідно з п. 5 або 6, який відрізняється тим, що перед, у процесі або після однієї або декількох складових стадій від а) до в) до похідного целюлози додають модифікатори, добавки і/або активні речовини.
8. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 7, який відрізняється тим, що використовують отриманий після реакції целюлози з алкілюючим або гідроксіалкілюючим засобом залишок на фільтрі похідного целюлози із вмістом води від 40 до 60 мас. %.
9. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 8, який відрізняється тим, що похідне целюлози на стадії а) піддають набряканню або розчиненню у від 65 до 78 мас. % води в розрахунку на загальну масу.
10. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 9, який відрізняється тим, що похідним целюлози є простий ефір целюлози.
11. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 10, який відрізняється тим, що похідним целюлози є метилгідроксіетилцелюлоза з DS (M) від 1,0 до 2,6 і MS (ГЕ) від 0,05 до 0,9.
12. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 10, який відрізняється тим, що похідним целюлози є метилгідроксипропілгідроксіетилцелюлоза з DS (M) від 1,0 до 2,6 і MS (ГП) від 0,05 до 1,2 і MS (ГЕ) від 0,05 до 0,9.
13. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 12, який відрізняється тим, що насипну вагу продукту похідного целюлози регулюють за допомогою використовуваної для набрякання або розчинення води.
14. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 13, який відрізняється тим, що використовувану для набрякання або розчинення воду або похідне целюлози, або гель охолоджують.
15. Спосіб згідно з одним з пп. від 5 до 14, який відрізняється тим, що транспортуючим газом і газом-теплоносієм є повітря або водяна пара, або суміш водяної пари з повітрям.
- Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.