



(51) МПК

C08J 3/00 (2006.01)*C08B 11/20* (2006.01)*C04B 24/38* (2006.01)*C09D 7/12* (2006.01)*A61K 47/38* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2007146143/05, 09.05.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.05.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

12.05.2005 EP 05103978.2

24.06.2005 US 60/693,657

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2009 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 10.04.2011 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4329451 A, 03.11.1980. GB 2262527 A,
02.07.1992. Химическая энциклопедия. - М.:
Советская энциклопедия, 1990, т.2, с.77.
Химическая энциклопедия. - М.: Советская
энциклопедия, 1992, т.3, с.588. GB 1514788 A,
21.06.1978.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.12.2007(86) Заявка РСТ:
EP 2006/062159 (09.05.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/120194 (16.11.2006)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

БЕРГЛУНД Ларс Эрик (SE),
КАРЛЬССОН Биргит Тора Гунвор (SE)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)

(54) СПОСОБ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
измельчения эфира целлюлозы. Способ
включает стадии измельчения эфира
целлюлозы и катионного поверхностно-
активного вещества (ПАВ) в мельнице и,
необязательно, сушки смеси. Эфир целлюлозы
содержит от 20 до 90% воды в расчете на
суммарную массу эфира целлюлозы и воды.

Катионное ПАВ присутствует в количестве
от 0,001 до 2 мас.% на суммарную массу смеси.
Катионным ПАВ является соединение
четвертичного аммония. Сушку смеси
осуществляют во время измельчения, перед
стадией измельчения или после стадии
измельчения. Способ позволяет получать
продукт с пониженной опасностью взрыва
пыли. Полученный эфир целлюлозы

используют в цементных, гипсовых и покрывающих композициях в качестве загустителя, а также в качестве связующего в

красителях и фармацевтических препаратах. 3 н. и 4 з.п. ф-лы.

RU 2 4 1 5 8 8 2 C 2

RU 2 4 1 5 8 8 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08J 3/00 (2006.01)*C08B 11/20* (2006.01)*C04B 24/38* (2006.01)*C09D 7/12* (2006.01)*A61K 47/38* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2007146143/05, 09.05.2006**(24) Effective date for property rights:
09.05.2006

Priority:

(30) Priority:

12.05.2005 EP 05103978.2**24.06.2005 US 60/693,657**(43) Application published: **20.06.2009 Bull. 17**(45) Date of publication: **10.04.2011 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **12.12.2007**

(86) PCT application:

EP 2006/062159 (09.05.2006)

(87) PCT publication:

WO 2006/120194 (16.11.2006)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

BERGLUND Lars Ehrik (SE),**KARL'SSON Birgit Tora Gunvor (SE)**

(73) Proprietor(s):

AKTsO NOBEL' N.V. (NL)**(54) METHOD OF GRINDING CELLULOSE ETHER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves steps for grinding cellulose ether and a cationic surfactant in a mill and, optionally, drying the mixture. Cellulose ether contains water in amount of 20-90% of total weight of the cellulose ether and water. The cationic surfactant is present in amount of 0.001-2% of the total weight of the mixture. The cationic surfactant

is a quaternary ammonium compound. Drying is carried out while grinding, before the grinding step or after the grinding step. The method enables to obtain a product with low dust explosion hazard.

EFFECT: obtained cellulose ether is used in cement, gypsum and coating compositions as a thickener and as binder in paints and pharmaceutical preparations.

7 cl, 1 ex

Изобретение относится к способу измельчения эфира целлюлозы.

Такой способ известен из US 6509461, в котором исходную композицию из набухшей и/или растворенной производной целлюлозы и воды контактируют с несущим и теплоподводящим газом, таким как воздух или паро-воздушная смесь, в

US 4076935 описывает способ измельчения соединений целлюлозы с использованием вибрационной мельницы в присутствии воздуха и достаточного количества воды для получения продукта, имеющего содержание воды от 2 до 10 мас.%.
5

US 2720464 описывает композиции эфиров целлюлозы, включающих эфир целлюлозы и поверхностно-активный агент. Поверхностно-активным агентом может быть лаурилсульфат натрия. Композиции эфиров целлюлозы находятся в виде сухих порошков, которые готовят путем первоначальной сушки композиции с последующим ее измельчением.
10

DE 1068685 описывает способ измельчения эфира целлюлозы в присутствии поверхностно-активного соединения при помощи молотковой мельницы. Поверхностно-активный агент разбрызгивают поверх эфира целлюлозы внутри молотковой мельницы во время размола эфира целлюлозы.
15

Эти способы предшествующего уровня техники имеют ту сложность, что влажный эфир целлюлозы агломерируется и прилипает к стенкам мельницы, что приводит к потерям продукта. Более того, продукты, получаемые по этим способам, обладают значительной опасностью взрыва пыли при их транспортировке и хранении.
20

Цель настоящего изобретения - предложить усовершенствованный способ измельчения эфира целлюлозы и предложить продуктовый эфир целлюлозы с пониженной опасностью взрыва пыли.
25

Эта цель достигается способом измельчения эфира целлюлозы, включающим стадии:

а) измельчения эфира целлюлозы, содержащего от 30 до 90 % воды в расчете на суммарную массу эфира целлюлозы и воды, и катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) в мельнице,
30

б) необязательно, сушки смеси во время измельчения, перед стадией измельчения или после стадии измельчения.

Способ по изобретению дает в результате мелкоразмерные продукты, которые являются антистатичными и, следовательно, не комкуются или не агломерируются. Другим преимуществом является то, что эфир целлюлозы не прилипает к стенкам мельницы, обеспечивая более высокий выход продукта. Использование катионных ПАВ приводит к композициям эфиров целлюлозы, которые являются менее биоразлагаемыми, чем композиции, включающие анионные ПАВ, что является особо выгодным в тех применениях, где высокая устойчивость к (био)разложению является важной, например, для клеящихся обоев. Улучшенная биоразлагаемость может дать эффект более продолжительных сроков годности маточных растворов эфира целлюлозы. Дополнительно, благодаря своему положительному заряду, катионные ПАВ способны более эффективно адсорбироваться на эфире целлюлозы, чем анионные ПАВ, давая в результате тонкоизмельченный продуктовый эфир целлюлозы, который является более антистатичным, показывает меньшее комкование и снижает опасность взрыва пыли при транспортировке и хранении.
40
45
50

Эфир целлюлозы, используемый в изобретении, включает 20-90 мас.% воды в расчете на суммарную массу эфира целлюлозы и воды. Предпочтительно эфир целлюлозы включает 25-85 мас.% воды, более предпочтительно 30-80 мас.% воды и

наиболее предпочтительно 40-80 мас.% воды.

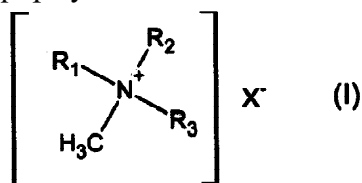
Эфиром целлюлозы по настоящему изобретению может быть любой известный в практике эфир целлюлозы. Эфир целлюлозы может быть неионным и анионным.

Примерами неионных эфиров целлюлозы являются метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, метилгидроксиэтилцеллюлоза, этилгидроксиэтилцеллюлоза, метилэтилгидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилгидроксиэтилцеллюлоза, метилгидрокси-пропилгидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, метилгидроксипропилцеллюлоза и этилгидроксипропилцеллюлоза. Примерами анионных эфиров целлюлозы являются карбоксиметилцеллюлоза, гидроксиэтилкарбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилкарбоксиметилцеллюлоза, сульфэтилцеллюлоза, гидроксиэтилсульфэтилцеллюлоза и гидроксипропилсульфэтилцеллюлоза. Дополнительными примерами этих эфиров целлюлозы являются гидрофобно модифицированные эфиры целлюлозы, которые также известны из литературы, например из EP 0991668 и EP 1117694. В способе по изобретению могут быть использованы также смеси любых из вышеупомянутых эфиров целлюлозы.

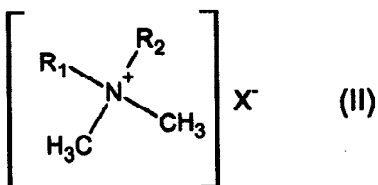
Катионным ПАВ может быть любое катионное ПАВ, известное в практике.

Предпочтительно катионным ПАВ является соединение четвертичного аммония.

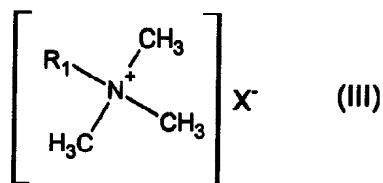
Катионным ПАВ может быть соединение четвертичного аммония согласно формулам I-III



или



или



где радикалы от R_1 до R_3 являются одинаковыми или различными и являются углеводородами, имеющими от 8 до 22 атомов углерода, или по меньшей мере один из R_1 - R_3 является полиэтоксилатная группа, имеющая от 2 до 20 групп EtO, а остальные группы из R_1 - R_3 являются углеводородами, имеющими от 8 до 22 атомов углерода, и X является анионом, выбранным из хлорида, бромиды или метилсульфата. Предпочтительно группы от R_1 до R_3 являются углеводородами, имеющими от 10 до 22 атомов углерода

Примерами катионных ПАВ являются хлорид тетрадецилтриметиламмония, хлорид гексадецилтриметиламмония, хлорид кокотриметиламмония, хлорид триметиламмония таллового масла, хлорид триметиламмония гидрированного

таллового масла, хлорид олеилтриметиламмония, метасульфат триметиламмония гидрированного таллового масла, хлорид дидецилдиметиламмония, хлорид дикокодиметиламмония, хлорид ди(гидрированное талловое масло)диметиламмония, хлорид ди(талловое масло)диметиламмония, хлорид кокобензилдиметиламмония, метилхлорид алкилполигликольэфироаммония и метасульфат алкилполигликольэфироаммония. Примеры промышленных катионных ПАВ можно найти в брошюре "Product Overview Surfactants Europe", июнь 2002, от Akzo Nobel NV. Предпочтительным катионным ПАВ является хлорид дидецилдиметиламмония. ПАВ имеет улучшенные биоцидные свойства по сравнению с другими катионными ПАВ, делающие возможным, если требуется, более длительный срок годности эфира целлюлозы без его порчи бактериями.

Количество катионного ПАВ в эфире целлюлозы составляет по меньшей мере 0,001 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 0,005 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,01 мас.% в расчете на общую массу сухого эфира целлюлозы, самое большее до 1 мас.%, предпочтительно самое большее до 0,5 мас.% и наиболее предпочтительно самое большее до 0,1 мас.%.

Мельница, используемая в способе по настоящему изобретению, может быть любой мельницей, пригодной для измельчения эфиров целлюлозы. Примерами таких мельниц являются молотковые мельницы, шаровые мельницы, вибрационные мельницы и ударные мельницы. В таких мельницах поток жидкости, поток газа или сочетание обоих могут быть добавлены к присутствующему в мельнице эфиру целлюлозы и/или продукты через него. Если используется жидкость или смесь газ/жидкость, эфир целлюлозы может быть измельчен в криогенных условиях. Предпочтительными мельницами являются те, в которых поток газа может быть продут через эфир целлюлозы, в то время как эфир целлюлозы измельчают. Примером такой мельницы является ударная мельница, описанная в EP 0347948, DE 3811910 или EP 0775526. Газовым потоком может быть инертный газ (такой как азот и двуокись углерода), воздух, смесь инертного газа и водяного пара или смесь водяного пара и воздуха. Поток газа может быть нагретым, быть при температуре окружающей среды или быть охлажденным. Предпочтительно газовый поток нагревают до температуры между 100°C и 250°C. В частности, использование нагретого газового потока в ударной мельнице делает возможным одновременно осуществлять измельчение и эффективную сушку эфира целлюлозы, что является более экономичным и упрощает процесс.

Катионное ПАВ предпочтительно добавляют к эфиру целлюлозы непосредственно перед тем, как эфир целлюлозы вводят в мельницу. Таким путем предотвращают потери ПАВ, например, во время приготовления эфира целлюлозы или транспортировки его в мельницу.

Настоящее изобретение относится далее к эфиру целлюлозы, включающему катионное ПАВ, получаемому любым из упомянутых выше способов.

Количество воды в эфире целлюлозы по изобретению меньше, чем 10 мас.%, предпочтительно меньше, чем 6 мас.%, более предпочтительно меньше, чем 4 мас.% и наиболее предпочтительно меньше, чем 2 мас.% в расчете на массу сухого эфира целлюлозы.

Средний размер частиц эфира целлюлозы, полученных способом по изобретению, может быть любым размером частиц, доступных в практике. Средний размер частиц может обычно быть между 0,05 и 1 мм.

Эфир целлюлозы по изобретению может быть успешно использован в цементных,

гипсовых и покрывающих композициях в качестве загустителя, связующего в красителях и в фармацевтических препаратах.

Изобретение поясняется на следующих примерах.

Примеры

Тест "пластикового пакета"

Три порции по 100 мас. частей этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ), содержащей 50 мас.% воды в расчете на массу сухой ЭГЭЦ, помещали в три пластиковых пакета.

Комки ЭГЭЦ/вода имели диаметр между 10 и 20 мм. В один пакет (пакет А)

добавляли 0,01 мас. части хлорида дидецилдиметиламмония. Во второй пакет (пакет В) добавляли 0,01 мас. части сульфоната олефина C_{14} - C_{16} . В третий пакет (пакет С) ПАВ не добавляли. Ингредиенты внутри пакетов от А до С перемешивали механическим усилием извне каждого пакета.

Комки ЭГЭЦ/вода в пакете А, содержащем катионное ПАВ, хорошо диспергировались после перемешивания и разбивались на кусочки, образуя частицы, имеющие диаметр 2-5 мм. Адсорбция на стенках пластикового пакета не наблюдалась.

Комки ЭГЭЦ/вода, содержащие анионное ПАВ, в пакете 2 диспергировались после перемешивания и разбивались на кусочки, образуя частицы, имеющие диаметр 5-8 мм. Часть твердого материала адсорбировалась на стенках пластикового пакета 2. Кроме того, наблюдалось, что внутренняя стенка была липкой.

Комки ЭГЭЦ/вода без ПАВ в пакете 3 агломерировались, образуя один большой комок. Внутренняя стенка пластикового пакета была липкой.

Эти опыты показывают, что комки ЭГЭЦ/вода могут быть более легко раздроблены на более мелкие частицы при использовании катионного ПАВ, чем при использовании анионного ПАВ или вообще без ПАВ.

Сухое измельчение

100 мас. частей этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ), содержащей 50 мас.% воды в расчете на массу сухой ЭГЭЦ, смешивали с 0,01 мас. частей хлорида дидецилдиметиламмония (катионное ПАВ). ЭГЭЦ хорошо диспергировалась в смеси; комки не наблюдались. После этого смесь вводили в ударную мельницу, где ее сушили и измельчали, чтобы образовать порошок, имеющий размер частиц меньше 200 мкм. ЭГЭЦ на стенках мельницы не было.

Для сравнения повторяли такой же эксперимент за исключением того, что ПАВ не добавляли. Перед вводом в мельницу влажная ЭГЭЦ демонстрировала плохую дисперсию, и наблюдались крупные комки. Осмотр мельницы после сушки и измельчения выявил существенное количество эфира целлюлозы, прилипшее к стенкам мельницы, вызывая более низкий выход продукта, чем наблюдавшийся при добавлении катионного ПАВ.

Формула изобретения

1. Способ измельчения простого эфира целлюлозы, включающий стадии:

а) измельчения неионного и/или анионного эфира целлюлозы, содержащего от 20 до 90% воды в расчете на суммарную массу эфира целлюлозы и воды, и катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) в мельнице, где указанное катионное поверхностно-активное вещество представляет собой соединение четвертичного аммония, и

б) необязательно сушки смеси во время измельчения, перед стадией измельчения или после стадии измельчения.

2. Способ согласно п.1, в котором катионным ПАВ является соль четвертичного

аммония, включающая по меньшей мере одну углеводородную группу, включающую от 8 до 22 атомов углерода.

3. Способ согласно п.1 или 2, в котором катионное ПАВ присутствует в количестве от 0,001 до 2 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 0,5 мас.% в расчете на суммарную массу смеси.

4. Способ согласно п.3, в котором катионное ПАВ присутствует в количестве от 0,01 до 0,5 мас.% в расчете на суммарную массу смеси.

5. Способ согласно п.1, в котором простой эфир целлюлозы является неионным простым эфиром целлюлозы, выбранным из группы, состоящей из метилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, метилгидроксиэтилцеллюлозы, этилгидроксиэтилцеллюлозы, метилэтилгидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилгидроксиэтилцеллюлозы, метилгидроксипропилгидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, метилгидроксипропилцеллюлозы и этилгидроксипропилцеллюлозы.

6. Простой эфир целлюлозы, включающий катионное ПАВ, полученный способом по любому одному из предшествующих пунктов.

7. Использование простого эфира целлюлозы по п.6 в цементных, гипсовых и покрывающих композициях в качестве загустителя, связующего в красителях и в фармацевтических препаратах.