(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 369 038**

(51) Int. Cl.:
C08J 3/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C04B 24/38 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06755100 .2**
(96) Fecha de presentación: **09.05.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1879943**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA MOLER ÉTER DE CELULOSA.**

(30) Prioridad:
12.05.2005 EP 05103978
24.06.2005 US 693657 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2011

(73) Titular/es:
AKZO NOBEL N.V.
VELPERWEG 76
6824 BM ARNHEM, NL

(72) Inventor/es:
BERGLUND, Lars, Erik y
KARLSSON, Birgit, Tora, Gunvor

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

ES 2 369 038 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para moler éter de celulosa

La invención se refiere a un procedimiento para moler éter de celulosa.

Un procedimiento semejante se conoce a partir del documento US 6.509.461, en el que una composición de alimentación de derivado de celulosa hinchado y/o disuelto y agua se pone en contacto con un soporte y gas de intercambio de calor, tal como aire o una mezcla de vapor de agua/aire, en un molino de impacto por chorro de gas de alta velocidad de rotación exento de tamiz.

El documento US 4.076.935 describe un procedimiento para moler compuestos de celulosa usando un molino de vibración en presencia de aire y suficiente agua para dar un producto que tiene un contenido de agua desde 2 hasta 10 por ciento en peso (% p).

El documento US 2.720.464 describe composiciones de éter de celulosa que comprenden éter de celulosa y un agente tensioactivo. El agente tensioactivo puede ser laurilsulfato sódico. Las composiciones de éter de celulosa están en forma de polvos secos, que se preparan secando primero la composición y moliéndola posteriormente.

El documento DE 1 068 685 describe un procedimiento para moler éter de celulosa en presencia de un compuesto tensioactivo usando un molino de martillos. El agente tensioactivo se pulveriza sobre el éter de celulosa dentro del molino de martillos mientras el éter de celulosa está siendo molido.

Los procedimientos de la técnica anterior tienen el problema de que el éter de celulosa húmedo se aglomera y/o adhiere a las paredes del molino produciendo pérdida de producto. Además, los productos obtenidos con estos procedimientos exhiben un riesgo considerable de explosiones de polvo en la manipulación y cuando están almacenados.

Ese objeto se consigue mediante un procedimiento para moler éter de celulosa que comprende las etapas de:

a) moler un éter de celulosa que comprende 20 hasta 90% en peso de agua, basado en el peso total del éter de celulosa y agua, y un tensioactivo catiónico en un molino, siendo dicho tensioactivo catiónico una sal de amonio cuaternario que comprende al menos un grupo hidrocarbonado que comprende 8 hasta 22 átomos de carbono; y

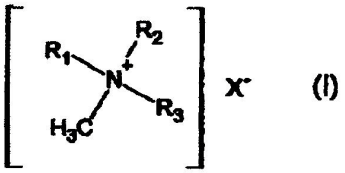
b) opcionalmente, secar la mezcla mientras la molienda, antes de o a continuación de la etapa de molienda.

El procedimiento de la invención tiene como resultado productos de tamaño fino que son antiestáticos y, por lo tanto, no se agrupan o aglomeran. Otra ventaja es que el éter de celulosa no se pega a las paredes del molino, dando un mayor rendimiento del producto. El uso de tensioactivos catiónicos lleva a composiciones de éter de celulosa que son menos biodegradables que las composiciones que comprenden tensioactivos aniónicos, lo cual es particularmente ventajoso en aplicaciones donde es importante una buena estabilidad frente a la (bio)degradación, por ejemplo, en aplicaciones de adhesivo para papel de pared. La biodegradabilidad mejorada puede efectuar una mayor vida de almacenamiento de las soluciones de reserva del éter de celulosa. Adicionalmente, debido a su carga positiva, los tensioactivos catiónicos son capaces de adsorberse en el éter de celulosa más eficazmente que los tensioactivos aniónicos, dando como resultado un producto de éter de celulosa de tamaño fino que es más antiestático, exhibe menos agrupamiento y reduce el riesgo de explosión de polvo en la manipulación y almacenamiento.

El éter de celulosa usado en el procedimiento de la invención comprende 20-90% en peso de agua, basado en el peso total del éter de celulosa y agua. Preferiblemente, el éter de celulosa comprende 25-85% en peso de agua, más preferiblemente 30-80% en peso de agua, y lo más preferiblemente 40-80% en peso de agua.

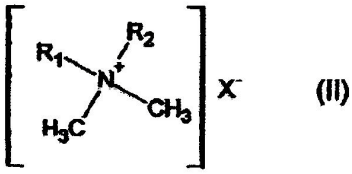
El éter de celulosa de la presente invención puede ser cualquier éter de celulosa conocido en la técnica. El éter de celulosa puede ser no iónico y aniónico. Ejemplos de éteres de celulosa no iónicos son metil-celulosa, hidroxietil-celulosa, metil-hidroxietil-celulosa, etil-hidroxietil-celulosa, metil-etil-hidroxietil-celulosa, hidroxipropil-hidroxietil-celulosa, metil-hidroxipropil-hidroxietil-celulosa, hidroxipropil-celulosa, metil-hidroxipropil-celulosa, y etil-hidroxipropil-celulosa. Ejemplos de éteres de celulosa aniónicos son carboximetil-celulosa, hidroxietil-carboximetil-celulosa, hidroxipropil-carboximetil-celulosa, sulfoetil-celulosa, hidroxietil-sulfoetil-celulosa e hidroxipropil-sulfoetil-celulosa. Otros ejemplos de estos éteres de celulosa son los éteres de celulosa modificados hidrófobamente, que también son conocidos en la técnica, por ejemplo, a partir de los documentos EP 0 991 668 y EP 1 117 694. También se pueden usar mezclas de cualquiera de los anteriores éteres de celulosa en el procedimiento de la invención.

El tensioactivo catiónico es un compuesto de amonio cuaternario. El tensioactivo catiónico puede ser un compuesto de amonio cuaternario según las fórmulas I-III:



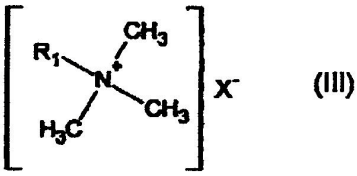
(I)

o



(II)

o



(III)

en las que R_1 a R_3 son iguales o diferentes y son hidrocarburos que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, o al menos uno de R_1-R_3 es un grupo polietoxilato que tiene desde 2 hasta 20 unidades de OE y los restantes grupos de R_1 a R_3 son hidrocarburos que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, y X^- es un anión seleccionado de cloro, bromo o metilsulfato. Preferiblemente, R_1 a R_3 son hidrocarburos que tienen desde 10 hasta 20 átomos de carbono.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos son cloruro de tetradecil-trimetil-amonio, cloruro de hexadecil-trimetil-amonio, cloruro de coco-trimetil-amonio, cloruro de sebo-trimetil-amonio, cloruro de sebo hidrogenado-trimetil-amonio, cloruro de oleil-trimetil-amonio, metosulfato de sebo hidrogenado-trimetil-amonio, cloruro de didecil-dimetil-amonio, cloruro de dicoco-dimetil-amonio, cloruro de di(sebo hidrogenado)-dimetil-amonio, cloruro de disebo-dimetil-amonio, cloruro de coco-bencil-dimetil-amonio, cloruro de alquil-poliglicoléter-amonio metilo y metilsulfato de alquil-poliglicoléter-amonio. Ejemplos comerciales de tensioactivos catiónicos se pueden encontrar en el folleto “Product overview Surfactants Europe” de junio de 2002 de Akzo Nobel NV. Un tensioactivo catiónico preferido es el cloruro de didecildimetilamonio. Este tensioactivo tiene propiedades biocidas potenciadas comparado con otros tensioactivos catiónicos, permitiendo, si fuera necesario, una vida de almacenamiento más larga del éter de celulosa sin que sea deteriorado por las bacterias.

La cantidad de tensioactivo catiónico en el éter de celulosa es al menos 0,001% en peso, preferiblemente al menos 0,005% en peso, y lo más preferiblemente al menos 0,01% en peso, basado en el peso total del éter de celulosa seco, y como máximo 1% en peso, preferiblemente como máximo 0,5% en peso, y lo más preferiblemente como máximo 0,1% en peso.

El molino usado en el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier molino apropiado para moler éteres de celulosa. Ejemplos de tales molinos son molinos de martillos, molinos de bolas, molinos de vibración y molinos de impacto. En tales molinos, un líquido, un flujo de gas o una combinación de ambos se puede añadir a y/o hacer fluir sobre el éter de celulosa presente en el molino. Si se usa un líquido o una mezcla de gas/líquido, el éter de celulosa se puede moler bajo condiciones criogénicas. Los molinos preferidos son aquellos en los que se puede hacer fluir una corriente de gas sobre el éter de celulosa mientras se muele el éter de celulosa. Un ejemplo de tal molino es un molino de impactos descrito en los documentos EP 0 347 948, DE 38 11 910 o EP 0 775 526. La corriente de gas puede ser un gas inerte (tal como nitrógeno y dióxido de carbono), aire, una mezcla de gas inerte y vapor de agua, o una mezcla de vapor de agua y aire. La corriente de gas se puede calentar, estar a temperatura ambiente o se puede enfriar. Preferiblemente, la corriente de gas se calienta hasta una temperatura entre 100°C y 250°C. En particular, el uso de una corriente de gas calentada en el molino de impacto permite la molienda y el secado efectivo simultáneos del éter de celulosa, lo cual es más eficaz en costes y simplifica el procedimiento.

El tensioactivo catiónico se añade preferiblemente al éter de celulosa justo antes de que el éter de celulosa se introduzca en el molino. De esta forma, se evita la pérdida de tensioactivo, por ejemplo, durante la preparación del éter de celulosa o el transporte hasta el molino.

La presente invención está relacionada además con éter de celulosa que comprende un tensioactivo catiónico obtenible mediante cualquiera de los procedimientos anteriormente mencionados.

La cantidad de agua en el éter de celulosa de la invención es menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 6% en peso, más preferiblemente menor que 4% en peso, y lo más preferiblemente menor que 2% en peso, basado en el peso de éter de celulosa seco.

El tamaño medio de partículas de las partículas de éter de celulosa obtenido con el procedimiento de la invención puede ser cualquier tamaño medio de partículas disponible en la técnica. El tamaño medio de partículas puede estar típicamente entre 0,05 y 1 mm.

El éter de celulosa de la invención se puede usar apropiadamente en una amplia variedad de aplicaciones, tales como en cemento, yeso, composiciones de revestimiento, como agente espesante o como ligante en agentes colorantes, y en compuestos farmacéuticos.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Ensayo de la “bolsa de plástico”

Tres porciones de 100 partes en peso de etil-hidroxietil-celulosa (EHEC) que contiene 50% en peso de agua, calculado sobre el peso seco de la EHEC, se pusieron en tres bolsas de plástico. Los terrones de EHEC/agua tenían diámetros de entre 10 y 20 mm. En una bolsa (bolsa A) se añadieron 0,01 partes en peso de cloruro de didecil-dimetil-amonio. En una segunda bolsa (bolsa B) se añadieron 0,01 partes en peso de sulfonato de olefina de C_{14}-C_{16}. En la tercera bolsa (bolsa C) no se añadió tensioactivo. Los ingredientes dentro de las bolsas A a C se agitaron con fuerza mecánica en el exterior de cada bolsa.

Los terrones de EHEC/agua en la bolsa 1, que contenía tensioactivo catiónico, estaban bien dispersados después de la agitación y se habían roto en trozos para formar partículas que tenían un diámetro de 2-5 mm. No se observó adsorción en las paredes de la bolsa de plástico.

Los terrones de EHEC/agua que contenían tensioactivo aniónico en la bolsa 2 estaban dispersados después de la agitación y se habían roto en trozos para formar partículas que tenían un diámetro de 5-8 mm. Algún material sólido se había adsorbido sobre la pared interior de la bolsa 2. La pared interior se observó además que estaba pegajosa.

Los terrones de EHEC/agua sin tensioactivo de la bolsa 3 se habían aglomerado para formar un terrón grande. La pared interior de la bolsa de plástico estaba pegajosa.

Estos experimentos muestran que los terrones de EHEC/agua se pueden triturar más fácilmente a partículas más pequeñas usando tensioactivo catiónico que usando un tensioactivo aniónico o sin tensioactivo en absoluto.

Molienda en seco

100 partes en peso de etil-hidroxietil-celulosa (EHEC) que contiene 50% en peso de agua, calculado sobre el peso seco de la EHEC, se mezclaron con 0,01 partes en peso de cloruro de didecil-dimetil-amonio (tensioactivo catiónico). La EHEC estaba bien dispersada en la mezcla; no se observaron terrones. Posteriormente, la mezcla se introdujo en un molino de impacto, donde se secó y se molió para formar un polvo que tenía tamaño de partículas menor que 200 µm. No había EHEC en las paredes del molino.

Para comparación, se repitió el mismo experimento, excepto que no se añadió tensioactivo. Antes de la introducción en el molino, la EHEC húmeda mostró mala dispersión y se observaron grandes terrones. La inspección del molino después del secado y la molienda reveló una cantidad sustancial del éter de celulosa pegado a las paredes del molino, dando un rendimiento del producto más bajo que el observado cuando se añade el tensioactivo catiónico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para moler éter de celulosa, que comprende las etapas de:

a) moler un éter de celulosa que comprende 20 hasta 90% en peso de agua, basado en el peso total del éter de celulosa y agua, y un tensioactivo catiónico en un molino, siendo dicho tensioactivo catiónico una sal de amonio cuaternario que comprende al menos un grupo hidrocarbonado que comprende 8 hasta 22 átomos de carbono; y

b) opcionalmente, secar la mezcla mientras la molienda, antes de o a continuación de la etapa de molienda.

2. Un procedimiento según cualquiera de las dos de la reivindicación 1 en la que el tensioactivo catiónico está presente en una cantidad de 0,001 hasta 2% en peso, preferiblemente 0,01 hasta 0,5% en peso, basado en el peso total de la mezcla.

3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en las que el éter de celulosa es un éter de celulosa no iónico seleccionado del grupo que consiste en metil-celulosa, hidroxietil-celulosa, metil-hidroxietil-celulosa, etil-hidroxietil-celulosa, metil-etil-hidroxietil-celulosa, hidroxipropil-hidroxietil-celulosa, metil-hidroxipropil-hidroxietil-celulosa, hidroxipropil-celulosa, metil-hidroxipropil-celulosa y etil-hidroxipropil-celulosa.

4. Éter de celulosa que comprende un tensioactivo catiónico obtenible mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5. Uso del éter de celulosa de la reivindicación 4 en cemento, yeso, composiciones de revestimiento, como agente espesante, como ligante en agentes colorantes, y en compuestos farmacéuticos.