

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 773**

51 Int. Cl.:

C08L 33/02 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)
A61K 31/78 (2006.01)
F26B 3/00 (2006.01)
F26B 3/06 (2006.01)
A61K 31/785 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
F26B 5/00 (2006.01)
F26B 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2013 PCT/EP2013/066713**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023826**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2013 E 13750678 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2882798**

54 Título: **Procedimiento de secado de materiales poliméricos**

30 Prioridad:

09.08.2012 EP 12179927
09.08.2012 US 201261681295 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2019

73 Titular/es:

PATHEON AUSTRIA GMBH & CO KG (100.0%)
St.-Peter-Strasse 25
4020 Linz, AT

72 Inventor/es:

HANBAUER, MARTIN HELMUT FRIEDRICH y
LANDSCHÜTZER, HERWIG

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 729 773 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 de secado de materiales poliméricos

La presente invención se refiere a un procedimiento para secar un material polimérico húmedo para obtener un material polimérico secado. Además, la invención se refiere a diversos usos del procedimiento de la invención.

5 Los usos de los materiales poliméricos en el mundo moderno son múltiples. Hoy en día, los materiales poliméricos encuentran aplicaciones en una variedad de industrias, por ejemplo, automotriz, marina, aeroespacial, médica, de
 10 defensa, deportiva/recreativa, arquitectónica, embotelladora, doméstica y maquinaria. Por esta razón, la demanda de materiales poliméricos está en continuo crecimiento simultáneamente con requisitos más estrictos impuestos sobre la calidad de dichos materiales poliméricos. Esto proporciona un ímpetu para la elaboración de procedimientos que
 15 tienen como objetivo proporcionar un mayor rendimiento combinado con una mayor pureza de los materiales poliméricos producidos de este modo. Especialmente, en el caso de materiales poliméricos destinados a ser utilizados como ingredientes farmacéuticos activos (API), una pureza mejorada y consistente no solo es deseable sino que, en ciertos casos, es requerida por las regulaciones pertinentes. Los materiales poliméricos pueden producirse de diversas maneras y técnicas de polimerización en ausencia o presencia de disolventes, siendo estos últimos típicamente disolventes orgánicos o agua. En caso de que se prepare un material polimérico en presencia de
 20 agua, por ejemplo, polimerización en suspensión o emulsión, o durante su preparación, se usa agua, por ejemplo, el polímero se suspende en agua, es necesario eliminar cierta cantidad de agua antes de que el material polimérico sea adecuado para su uso pretendido. La razón de esto es que la cantidad de agua presente en un material polimérico puede afectar significativamente el rendimiento del material polimérico; por lo tanto, generalmente se desea eliminar al menos algo del agua contenida en un material polimérico. Por ejemplo, los materiales poliméricos destinados a ser utilizados como API, no siempre pueden utilizarse en la forma en que se producen inicialmente, dicha forma puede ser una suspensión o una emulsión del material polimérico; por lo tanto, el secado eficiente de dichos materiales poliméricos que eliminan cantidades no deseadas de compuestos volátiles, por ejemplo, el agua, es un paso muy importante en la producción de dichos materiales poliméricos, ya que afecta su rendimiento y
 25 capacidad de almacenamiento durante largos períodos de tiempo.

Ciertos materiales poliméricos con enlace de flúor muestran una estabilidad limitada por encima, por debajo o entre cierto contenido de agua, y se necesitan procedimientos de secado rápidos y confiables para garantizar la estabilidad a largo plazo. Este es especialmente el caso de las API donde la calidad y la pureza son esenciales.

30 El documento US 2011/0236340 A1 se dirige al secado de un material polimérico húmedo mediante el uso de un procedimiento por lotes a presión reducida. Además, en el caso de materiales poliméricos que se preparan en presencia de agua, por ejemplo, polimerización en suspensión o emulsión, o que se usa agua durante su preparación, por ejemplo, el polímero se diluye en agua, una vez que se aplican los procedimientos de secado conocidos, esto conduce a una aglomeración no deseada de material polimérico. La aglomeración no es deseada porque no solo afecta el rendimiento de un material polimérico sino que, en muchas ocasiones, las aplicaciones comprometen el rendimiento del material polimérico que aumenta el coste de la preparación del material polimérico, ya que son necesarias etapas de procedimiento adicionales y bastante costosas para descomponer estos aglomerados en partículas del tamaño deseado o no es posible en absoluto descomponer dichos aglomerados debido a la naturaleza del propio material polimérico o porque las etapas adicionales requeridas para descomponer dichos rendimientos de aglomerados no son rentables; por lo tanto, ciertos materiales poliméricos no son atractivos para el mercado o no son adecuados para ciertas aplicaciones, lo que resulta en la limitación de las aplicaciones de un material polimérico.

35 Por lo tanto, hay un deseo de al menos procedimientos que permitan un secado eficaz de materiales poliméricos y al mismo tiempo dichos procedimientos puedan proporcionar materiales poliméricos secados de alta pureza sin aglomeración no deseada y estabilidad de almacenamiento prolongada. Además es deseable que dicho procedimiento de secado requiera menos energía.

40 Por lo tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que provea un secado eficiente de materiales poliméricos que contengan flúor unido permanentemente y que reduzca o incluso elimine la aglomeración del material polimérico durante el secado, preferiblemente combinado con una alta pureza del material polimérico secado y/o estabilidad de almacenamiento prolongada, preferiblemente también combinada con menores demandas de energía.

El objetivo de la invención se logra mediante un procedimiento para secar un material polimérico húmedo para obtener un material polimérico secado, que comprende las etapas de:

- mezclar el material polimérico húmedo con una solución acuosa de un carbohidrato para proporcionar una mezcla del material polimérico húmedo con el carbohidrato; y
- 55 • calentar y/o filtrar la mezcla de material polimérico húmedo con el carbohidrato para eliminar una cantidad de compuestos volátiles y carbohidratos para obtener un material polimérico pre-secado que tenga un contenido de compuestos volátiles $VC_{\text{pre-secado}}$ (etapa de pre-secado);

- fluidificar el material pre-secado en un lecho fluidizado para eliminar adicionalmente una cantidad de compuestos volátiles para obtener el material polimérico secado que tenga un contenido de compuestos volátiles VC_{secado} (etapa de secado en lecho fluidizado); y
- 5 • retirar y recoger el material polimérico secado del lecho fluidizado; en donde $VC_{\text{pre-secado}}$ es mayor que VC_{secado} y el material polimérico húmedo comprenda al menos un material polimérico, comprendiendo dicho material polimérico fúor unido permanentemente a dicho material polimérico.

El procedimiento mencionado anteriormente con todas sus características preferentes o cualquiera de sus realizaciones preferentes, o cualquier combinación de características o combinación de sus realizaciones preferentes, descritas en el presente documento, se denomina en el presente documento "el procedimiento de la invención".

El procedimiento de la invención proporciona un secado eficaz de materiales poliméricos húmedos y reduce o incluso elimina la aglomeración del material polimérico húmedo durante el secado, preferiblemente combinado con una alta pureza (o una cantidad igualmente menor de impurezas) del material polimérico secado y/o estabilidad prolongada al almacenamiento; el procedimiento de la invención preferiblemente combina además menores demandas de energía.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende las etapas de:

- filtrar el material polimérico húmedo para eliminar una cantidad de compuestos volátiles y carbohidratos para obtener un material polimérico pre-secado que tenga un contenido en compuestos volátiles $VC_{\text{pre-secado}}$ (etapa de pre-secado);

El procedimiento de la invención que implica mezclar el material polimérico húmedo con una solución acuosa de un carbohidrato puede proporcionar otras ventajas. Por ejemplo, dicho procedimiento de la invención permite que los materiales poliméricos que pueden ser intrínsecamente sensibles al secado a temperaturas elevadas, por ejemplo, temperaturas superiores a 30°C, se sequen en un lecho fluidizado a una temperatura algo mayor sin que el material polimérico se haya descompuesto o se haya vuelto pegajoso o aglomerarse ya que el lecho fluidizado permite un tiempo más corto a la temperatura más alta, lo que conduce a una mejor calidad del material polimérico secado. Particularmente para los API, esto representa un importante paso adelante. Además, dicho procedimiento también puede explicar un rendimiento mejorado del lecho fluidizado que, por sí solo, da como resultado un lecho fluidizado que exige significativamente menos energía para eliminar los compuestos volátiles, por ejemplo, el agua de una masa dada de un material polimérico húmedo. Además, el procedimiento de la invención puede ofrecer un control mejorado sobre el contenido de compuestos volátiles, más específicamente para lograr un contenido deseado de compuestos volátiles para el material polimérico secado; esto es de suma importancia ya que el contenido de compuestos volátiles del material polimérico secado afecta su estabilidad al almacenamiento.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende las etapas de:

- mezclar el material polimérico húmedo con una solución acuosa de un carbohidrato para proporcionar una mezcla del material polimérico húmedo con el carbohidrato; y
- filtración de la mezcla del material polimérico húmedo con el carbohidrato para eliminar una cantidad de compuestos volátiles para obtener un material polimérico pre-secado que tiene un contenido en compuestos volátiles $VC_{\text{pre-secado}}$ (etapa de pre-secado);
- fluidificar el material pre-secado en un lecho fluidizado para eliminar adicionalmente una cantidad de compuestos volátiles para obtener el material polimérico secado que tenga un contenido de compuestos volátiles VC_{secado} (etapa de secado en lecho fluidizado); y
- retirar y recoger el material polimérico secado del lecho fluidizado; en donde $VC_{\text{pre-secado}}$ es mayor que VC_{secado} .

Preferiblemente, en el procedimiento de la invención, el filtrado se realiza a través de una cualquiera de las técnicas seleccionadas del grupo que consiste en centrífuga, filtrado por correa, filtrado por presión, filtrado por succión a vacío y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, en el procedimiento de la invención, el filtrado se realiza a través de una cualquiera de las técnicas seleccionadas del grupo que consiste en centrífuga, filtrado a presión y combinaciones de los mismos. Cuando la filtración se realiza a través de la filtración por presión a través de, por ejemplo, un filtro cáscara de nuez, la presión preferente aplicada puede variar de 1,1 a 7 bar. Cuando la filtración se realiza mediante succión al vacío, la succión puede variar de 1 a 900 mbar.

Preferiblemente en el procedimiento de la invención, la etapa de pre-secado comprende además soplar o aspirar un gas, a través del material polimérico húmedo, más preferiblemente dicho gas es un gas inerte, lo más preferiblemente nitrógeno. La ventaja adicional lograda al soplar o aspirar un gas a través de un material polimérico húmedo permite un mejor control sobre el logro de un $VC_{\text{pre-secado}}$ deseado en la etapa de pre-secado del

procedimiento de la invención y/o puede eliminar flúor no adherido permanentemente al material polimérico. Por ejemplo esto se puede hacer mediante la adopción de medidas de VC_{pre-secado} en el tiempo y durante la etapa de pre-secado del procedimiento y una vez que el VC_{pre-secado} se alcanza para detener el soplado o succión del gas.

- 5 Preferiblemente, en el procedimiento de la invención no se aplica calentamiento en la etapa de pre-secado. Esto tiene el efecto ventajoso de reducir aún más las demandas de energía del procedimiento de la invención sin comprometer ninguna de las ventajas del procedimiento de la invención.

A menos que el contexto indique claramente lo contrario, como se usa aquí, las formas singulares de los términos del presente documento (por ejemplo, polímero, composición) deben interpretarse como que incluyen la forma plural y viceversa.

- 10 Para todos los límites superiores e inferiores de cualquier parámetro dado en el presente documento, el valor del límite se incluye en cada rango para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimos y máximos de los parámetros descritos en el presente documento pueden usarse para definir los rangos de parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención.

- 15 En el contexto de la presente invención, a menos que se indique lo contrario, la divulgación de valores alternativos para el límite superior o inferior del rango permitido de un parámetro, junto con una indicación de que uno de dichos valores es más altamente preferente que el otro, debe interpretarse como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que se encuentra entre la más preferente y la menos preferente de dichas alternativas, se prefiere a dicho valor menos preferente y también a cada valor que se encuentra entre dicho valor menos preferente y dicho valor intermedio.

- 20 Por "etapa de pre-secado" del procedimiento de la invención y todas las características o realizaciones preferentes relevantes asociadas a dicha "etapa de pre-secado" se entiende aquí la etapa de procedimiento de la invención en la que se lleva a cabo el calentamiento y/o filtrado de la mezcla de material polimérico húmedo para eliminar una cantidad de compuestos volátiles para obtener un material polimérico pre-secado que tenga un contenido en compuestos volátiles VC_{pre-secado}.

- 25 Por "etapa de secado en lecho fluidizado" del procedimiento de la invención y todas las características o realizaciones preferentes relevantes asociadas a dicha "etapa de secado en lecho fluidizado" se entiende aquí la etapa de procedimiento de la invención en la que se lleva a cabo la fluidización del material pre-secado en un fluido fluidizado con el fin de eliminar adicionalmente una cantidad de compuestos volátiles para obtener el material polimérico secado que tiene un contenido de compuestos volátiles VC_{secado}.

- 30 Por "lecho fluidizado" se entiende en este documento una sustancia sólida particulada convertida de un estado estático similar a un sólido a un estado dinámico similar a fluido cuando un líquido (líquido o gas) pasa a través de la sustancia sólida particulada. Los lechos fluidizados se describen, por ejemplo, en http://en.wikipedia.org/wiki/Fluidized_bed, 8 de agosto de 2013.

- 35 Por "material polimérico" se entiende en este documento, un polímero o una composición que contiene un polímero y al menos otra sustancia química distinta. El material polimérico se puede producir mediante cualquier procedimiento de polimerización conocido, por ejemplo, a través de policondensación, polimerización por radicales libres, polimerización por radicales por transferencia de átomos; en ausencia o presencia de disolventes, siendo estos últimos típicamente disolventes orgánicos o agua, por ejemplo, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión; en caso de que el material polimérico sea una composición que contenga un polímero y al menos otra sustancia química distinta, la mezcla del polímero con la al menos otra sustancia química distinta también puede estar involucrada y puede lograrse mediante cualquier procedimiento conocido de mezcla de sustancias, por ejemplo, composición, mezclado con gran esfuerzo de cizalla, mezclado de bajo esfuerzo de cizalla, mezclado con imán magnético, mezclado por ultrasonidos. El material polimérico puede ser un material polimérico al menos parcialmente reticulado o no reticulado. Ejemplos de materiales poliméricos incluyen, pero no se limitan a, un polímero o copolímero de ácido α , β -insaturado, sales, ésteres o derivados de amida de los mismos; o una poliamida; o una poliesterimida; o un poliéster; o una poliolefina; o un poliuretano; o una poliamina; o combinaciones de los mismos.

- 45 Por "compuestos volátiles" se entiende aquí sustancias, por ejemplo, agua, disolventes orgánicos, sustancias orgánicas, que se eliminan de una muestra, por ejemplo, un material polimérico que contiene dichos compuestos volátiles después de calentar dicha muestra a 160°C durante 45 minutos en un analizador de humedad de halógeno. En el contexto de la presente invención, los compuestos volátiles son típicamente principalmente agua, preferiblemente el contenido de agua de los volátiles es superior al 90% en relación p/p sobre los compuestos volátiles totales, más preferiblemente mayor del 95% en relación p/p sobre los compuestos volátiles totales, lo más preferiblemente mayor del 98% en relación p/p en volátiles totales, especialmente mayor del 99% en relación p/p en compuestos volátiles totales.

Por "contenido en compuestos volátiles" abreviado como "VC" se entiende en este documento la cantidad de compuestos volátiles contenidos en una muestra de material, por ejemplo, material polimérico.

Por "material polimérico húmedo" se entiende en este documento una mezcla que comprende un material polimérico y compuestos volátiles y que tiene un $VC_{\text{húmedo}}$.

5 Por "material polimérico pre-secado" se entiende en este documento un material polimérico derivado de la etapa de pre-secado del procedimiento de la invención y que tiene un $VC_{\text{pre-secado}}$. El material polimérico pre-secado es una mezcla de un material polimérico y compuestos volátiles y su $VC_{\text{pre-secado}}$ es como se describe en el presente documento.

10 Por "material polimérico seco" se entiende en el presente documento un material polimérico derivado de la etapa de secado en lecho fluidizado del procedimiento de la invención y que tiene un VC_{seco} . El material polimérico seco es un material polimérico o una mezcla de un material polimérico y compuestos volátiles que dependen de su VC_{seco} tal como este último se describe en este documento.

Por "contenido de compuestos volátiles del material polimérico húmedo" abreviado como " $VC_{\text{húmedo}}$ " se entiende en este documento la cantidad de compuestos volátiles contenidos en una muestra de un material polimérico pre-secado; dicho $VC_{\text{húmedo}}$ se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$VC_{\text{húmedo}} (\%) = 100 \times (M_{\text{húmedo}} - M_{\text{húmedo tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 min}}) / M_{\text{húmedo}} \quad (\text{Fórmula 1})$$

15 El $VC_{\text{húmedo}}$ se mide en el presente documento con un analizador de humedad halógeno en el que un plato de metal ligero se asienta sobre la balanza analítica integrada del analizador de humedad halógeno antes de pesar la masa de un material polimérico húmedo; después, se dispersan 2 g de un material polimérico húmedo ($M_{\text{húmedo}}$) sobre toda la superficie del plato y dicha muestra se calienta a 160°C durante 45 minutos; tras dicho calentamiento se registra la $M_{\text{húmedo tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 minutos}}$ en la balanza analítica.

20 Por "contenido de compuestos volátiles del material polimérico pre-secado" abreviado aquí como " $VC_{\text{pre-secado}}$ " se entiende en este documento la cantidad de compuestos volátiles contenidos en una muestra de un material polimérico pre-secado; dicho $VC_{\text{pre-secado}}$ se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$VC_{\text{pre-secado}} (\%) = 100 \times (M_{\text{pre-secado}} - M_{\text{pre-secado tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 min}}) / M_{\text{pre-secado}} \quad (\text{fórmula 2})$$

25 El $VC_{\text{pre-secado}}$ se mide en el presente documento con un analizador de humedad halógeno en el que un plato de metal ligero se asienta sobre la balanza analítica integrada del analizador de humedad halógeno antes de pesar la masa de un material polimérico pre-secado; luego se esparcen 2 g de un material polimérico húmedo ($M_{\text{pre-secado}}$) sobre toda la superficie del plato y se calienta dicha muestra a 160°C durante 45 minutos; tras dicho calentamiento se registra el $M_{\text{pre-secado tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 minutos}}$ en la balanza analítica.

30 Por "contenido de compuestos volátiles del material polimérico seco" abreviado aquí como " VC_{seco} " se entiende aquí la cantidad de compuestos volátiles contenidos en una muestra de un material polimérico seco; dicho VC_{seco} se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$VC_{\text{seco}} (\%) = 100 \times (M_{\text{seco}} - M_{\text{seco tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 min}}) / M_{\text{seco}} \quad (\text{fórmula 3})$$

35 El VC_{seco} se mide en el presente documento con un analizador de humedad halógeno en el que un plato de metal ligero se asienta sobre la balanza analítica integrada del analizador de humedad halógeno antes de pesar la masa de un material polimérico húmedo; luego se esparcen 2 g de un material polimérico húmedo (M_{seco}) sobre toda la superficie del plato y dicha muestra se calienta a 160°C durante 45 minutos; tras dicho calentamiento, se registra el $M_{\text{seco tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 minutos}}$ en la balanza analítica.

En las fórmulas 1, 2 y 3:

- por "M" se entiende "Masa";
- 40 • Por " $M_{\text{húmedo}}$ " se entiende la masa del material polimérico húmedo;
- Por " $M_{\text{pre-secado}}$ " se entiende la masa del material polimérico pre-secado;
- Por " M_{seco} " se entiende la masa del material polimérico seco;
- Por " $M_{\text{húmedo tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 min}}$ " se entiende la masa del material polimérico húmedo tras calentar a 160°C durante 45 min;
- 45 • Por " $M_{\text{pre-secado tras de calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 min}}$ " se entiende la masa del material polimérico pre-secado tras calentar a 160°C durante 45 min;
- Por " $M_{\text{seco tras calentar a } 160^{\circ}\text{C durante 45 min}}$ " se entiende la masa del material polimérico seco tras calentar a 160°C durante 45 min.

En el contexto de la presente invención, la relación entre $VC_{\text{húmedo}}$, $VC_{\text{pre-secado}}$ y VC_{secado} es la siguiente:

$VC_{\text{húmedo}}$ es mayor que $VC_{\text{pre-secado}}$ y $VC_{\text{pre-secado}}$ es mayor que VC_{secado} ($VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{pre-secado}} > VC_{\text{secado}}$).

5 Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el $VC_{\text{pre-secado}}$ es al menos 5%, más preferiblemente al menos 8%, lo más preferiblemente al menos 10%, especialmente al menos 15%, más especialmente al menos 20%, lo más especialmente al menos 20 %, por ejemplo, al menos 25%, por ejemplo, al menos 30%. Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el $VC_{\text{pre-secado}}$ es a lo sumo 90%, más preferiblemente a lo sumo 80%, lo más preferiblemente a lo sumo 70%, especialmente a lo sumo 65%, más especialmente a lo sumo 60%, lo más especialmente a lo sumo 55 %, por ejemplo, como máximo 50%, por ejemplo, a lo sumo 45%, por ejemplo, a lo sumo 42%. Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el $VC_{\text{pre-secado}}$ es a lo sumo 42%.

10 Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el VC_{secado} es al menos 0%, más preferiblemente al menos 1%, lo más preferiblemente al menos 3%, especialmente al menos 6%, más especialmente al menos 8%, lo más especialmente al menos 10%, por ejemplo, al menos el 12%, por ejemplo, al menos el 14%. Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el VC_{secado} es a lo sumo 50%, más preferiblemente a lo sumo 40%, lo más preferiblemente a lo sumo 35%, especialmente a lo sumo 30%, más especialmente a lo sumo 28%, lo más especialmente a lo sumo 25%, por ejemplo, a lo sumo 22%, por ejemplo, a lo sumo 20%, por ejemplo, a lo sumo 18%.

En un modo de realización preferente, el contenido en compuestos volátiles del material polimérico se modifica durante el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que el 99% $VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{pre-secado}} > 75\% VC_{\text{húmedo}}$, más preferiblemente el 98% $VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{pre-secado}} > 90\% VC_{\text{húmedo}}$

20 Para la segunda etapa del secado, se prefiere que el contenido en compuestos volátiles del material polimérico se modifique durante el procedimiento de acuerdo con la invención de manera que: 90% $VC_{\text{pre-secado}} > VC_{\text{secado}} > 10\% VC_{\text{pre-secado}}$, más preferiblemente 80% $VC_{\text{pre-secado}} > VC_{\text{secado}} > 20\% VC_{\text{pre-secado}}$.

25 En general, para la primera etapa y la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere que el contenido en compuestos volátiles del material polimérico se modifique de modo que el 80% $VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{secado}} > 8\% VC_{\text{húmedo}}$, más preferiblemente el 70% $VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{secado}} > 10\% VC_{\text{húmedo}}$.

30 El progreso del secado, ya sea en la etapa de pre-secado o secado en lecho fluidizado del procedimiento de la invención, puede controlarse midiendo el $VC_{\text{pre-secado}}$ o VC_{secado} , respectivamente. En el caso del monitoreo del progreso del secado de la etapa de secado del lecho fluidizado del procedimiento de la invención, esto también puede hacerse midiendo la diferencia en el contenido de humedad al ingresar al lecho fluidizado y al salir del lecho fluidizado, del gas utilizado para fluidizar el material pre-secado.

35 El material polimérico pre-secado se seca adicionalmente en un lecho fluidizado que puede operar en modo discontinuo o continuo. Preferiblemente, el lecho fluidizado funciona en un modo continuo ya que esto permite una consistencia mejorada en la pureza del material polimérico secado. En el modo continuo, el material polimérico pre-secado se carga con una tasa de 50 a 200 kg/h en el lecho fluidizado y el lecho fluidizado puede contener de 100 a 500 kg de material polimérico secado del mismo tipo que el material polímero polimerizado pre-secado obtenido, por ejemplo, de lotes anteriores. En un modo de operación por lotes o continuo del lecho fluidizado, el material polimérico pre-secado se fluidiza con una corriente de gas, preferiblemente el gas es un gas inerte, más preferiblemente el gas es nitrógeno, estando dicho gas a una temperatura que puede oscilar entre 20 y 60°C, y presenta una velocidad de 0,02 - 3,5 m/s. La temperatura del producto dentro del lecho fluidizado puede ser como máximo la temperatura del gas, preferiblemente la temperatura del producto dentro del lecho fluidizado es como máximo 50°C, lo más preferiblemente es como máximo 40°C. El progreso de esta etapa del procedimiento de la invención se puede monitorear, ya sea extrayendo una muestra y analizando su VC con un analizador de humedad o comparando la temperatura y/o la humedad del gas que ingresa al lecho fluidizado con la temperatura y/o la humedad del gas que sale del lecho fluidizado.

45 En el modo de operación por lotes del lecho fluidizado el secado se detuvo después de que se alcanzase el VC_{secado} deseado. En el modo continuo, 30-150 kg/h de material polimérico secado se eliminan del lecho fluidizado una vez que se ha logrado un secado suficiente. El secado suficiente puede ser determinado ya sea cuando una medición de VC_{secado} indique que el VC_{secado} deseada se ha alcanzado o mediante la comparación de la temperatura y/o la humedad del gas al entrar en el lecho fluidizado con la temperatura y/o la humedad del gas al salir del lecho fluidizado.

50 En el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende al menos un material polimérico, dicho material polimérico comprende flúor unido permanentemente a dicho material polimérico. Preferiblemente, la cantidad de flúor unido permanentemente al material polimérico está en el intervalo de 7 a 14% en relación p/p, más preferiblemente en el intervalo de 9 a 11% en relación p/p sobre el peso del material polimérico.

55 Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un polímero o copolímero de ácido α,β -insaturado, sales, ésteres o derivados de amida de los mismos; una poliamida; una poliesterimida; un poliéster; una poliolefina; un poliuretano; una poliamina; un poliepoxi; un poliéter; y el material

polimérico comprende flúor unido permanentemente a dicho material polimérico. Más preferiblemente, en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un polímero o copolímero húmedo como los descritos en los documentos WO 2011/119422 A1, WO 10022382 A2, WO 2005/097081 A1, WO 2010/022381 A1, WO 2010/022382 A2, WO 2010/022383 A2 y todos ellos se incorporan al presente documento como referencia en su totalidad. Más preferiblemente, en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un polímero o copolímero húmedo de ácido α , β -insaturado, sales, ésteres o derivados de amida de los mismos. Lo más preferiblemente, en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un polímero o copolímero de ácido acrílico y/o metacrílico, sales, ésteres o derivados de amida de los mismos. Especialmente, en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un polímero o copolímero como los descritos en los documentos WO 2011/119422 A1, WO 10022382 A2, WO 2005/097081 A1, WO 2010/022381 A1, WO 2010/022382 A2, WO 2010/022383 A2, US 4426507 y todos ellos se incorporan al presente documento como referencia en su totalidad. El material polimérico puede estar cargado negativamente (material polimérico aniónico) o cargado positivamente (material polimérico catiónico) o sin carga. El material polimérico puede estar en forma de polvo, o en forma de gel, o en forma de partículas. En caso de que el material polimérico esté en forma de partículas, estas partículas pueden venir en varias formas, por ejemplo, esferas, elipses, conos, cilindros, varilla o tipo varilla, tipo arroz, octaédrico, cúbico, tabular o irregular, etc.

Especialmente, en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un material polimérico al menos parcialmente reticulado o no reticulado. Más especialmente, en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un material polimérico al menos parcialmente reticulado. Ejemplos de un material polimérico al menos parcialmente reticulado incluyen, pero no se limitan a, polímero o copolímero al menos parcialmente reticulado de ácido α , β -insaturado, sales, ésteres o derivados de amida de los mismos; o poliamida al menos parcialmente reticulada; o poliesterimida al menos parcialmente reticulada; o poliéster al menos parcialmente reticulado; o poliolefina al menos parcialmente reticulada; o poliuretano al menos parcialmente reticulado; o poliamina al menos parcialmente reticulada; o poliepoxi al menos parcialmente reticulado; o poliéter al menos parcialmente reticulado.

Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el material polimérico húmedo comprende un material polimérico al menos parcialmente reticulado que comprende:

i) un derivado de ácido acrílico sustituido, tal como éster, amida o sal, de 50-96% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho derivado de ácido acrílico, tal como éster, amida o sal, es 2-fluoroacrilato de calcio de 85-95% en relación p/p sobre material polimérico; y

ii) uno o más alquenos de 1-50% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho alqueno es octadieno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y

iii) divinilbenceno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico.

La realización preferente anteriormente mencionada del procedimiento de la invención permite el secado eficaz de este tipo de materiales poliméricos húmedos a gran escala y sin aglomeración.

Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el carbohidrato es un monosacárido y/o poli-sacárido. Más preferiblemente, en el procedimiento de la invención, el carbohidrato es sorbitol o glucosa u otros carbohidratos como, por ejemplo, fructosa y galactosa, y disacáridos que incluyen, por ejemplo, maltosa y lactosa. Lo más preferiblemente, el carbohidrato es sorbitol.

Preferiblemente, en el procedimiento de la invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es al menos 1% en relación p/p, más preferiblemente es al menos 2% en relación p/p, lo más preferiblemente es al menos 3% en relación p/p, especialmente es al menos 4% en relación p/p, más especialmente es al menos 5% en relación p/p, por ejemplo es al menos 10% en relación p/p, por ejemplo, al menos 15% en relación p/p, por ejemplo es al menos 20% en relación p/p w sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidratos. Preferiblemente, en el procedimiento de la invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es a lo sumo del 95% en relación p/p, más preferiblemente es a lo sumo 90% en relación p/p, lo más preferiblemente es a lo sumo del 80% en relación p/p, especialmente a lo sumo del 75% en relación p/p, más especialmente a lo sumo del 70% en relación p/p, por ejemplo, a lo sumo del 65% en relación p/p, por ejemplo, a lo sumo del 60% en relación p/p, por ejemplo, a lo sumo del 55% en relación p/p w, por ejemplo, es como a lo sumo del 50% w/w, por ejemplo, a lo sumo del 45% w/w, por ejemplo, a lo sumo del 40% en relación p/p, sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidratos. Preferiblemente en el procedimiento de la invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es al menos 5% y a lo sumo del 60% en relación p/p sobre el peso total de dicho procedimiento de la invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es al menos 5% y a lo sumo 60% en relación p/p sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidratos. Preferiblemente, en el procedimiento de la invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es al menos 25 y a lo sumo 45% en relación p/p sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidrato. Preferiblemente, en el procedimiento de la invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es al menos 25 y a lo sumo 35% en relación p/p sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidrato. Preferiblemente, en el procedimiento de la

invención, la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es aproximadamente 30% en relación p/p sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidrato.

En otro aspecto, la invención se refiere también a un material polimérico secado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención en el que el material polimérico húmedo es un material polimérico húmedo, al menos parcialmente reticulado, que comprende:

i) un derivado de ácido acrílico sustituido, tal como éster, amida o sal, de 50-96% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho derivado de ácido acrílico, tal como éster, amida o sal, es 2-fluoroacrilato de calcio de 85-95% en relación p/p sobre material polimérico; y

ii) uno o más alquenos de 1-50% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho alqueno es octadieno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y

iii) divinilbenceno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y

en el que dicho material polimérico secado contiene flúor unido de forma no permanente al material polimérico, en este documento mencionado como impurezas de flúor, de a lo sumo 20 ppm, preferiblemente inferior a 20 ppm sobre material polimérico secado. Debido al nivel sorprendentemente bajo de impurezas de flúor, el material polimérico secado mencionado anteriormente tiene una toxicidad reducida y una estabilidad al almacenamiento mejorada.

En otro aspecto, la invención proporciona un uso de un procedimiento de la invención para producir materiales poliméricos secados a partir del secado de materiales poliméricos húmedos, tales como los descritos en el presente documento.

En otro aspecto, la invención proporciona un uso de un procedimiento de la invención para secar un material polimérico húmedo, en el que el material polimérico es un ingrediente farmacéutico activo (API).

Un ejemplo proporciona un uso de un material polimérico secado tal como se describe en este documento que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención.

Otro ejemplo proporciona un uso de un material polimérico secado tal como se describe en el presente documento, que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención, en aplicaciones farmacéuticas.

Otro ejemplo proporciona un uso de un material polimérico secado como se describe en el presente documento que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención en el que dicho material polimérico secado contiene impurezas de a lo sumo 500 ppm, preferiblemente de a lo sumo 200 ppm, más preferiblemente de a lo sumo 100 ppm, sobre material polimérico secado.

Otro ejemplo proporciona el uso de un material polimérico secado como se describe en el presente documento, que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención, en el que dicho material polimérico secado contiene impurezas de a lo sumo 500 ppm, preferiblemente de a lo sumo 200 ppm, más preferiblemente de a lo sumo 100 ppm, sobre material polimérico secado, en aplicaciones farmacéuticas.

Otro ejemplo proporciona el uso de un material polimérico secado en una composición farmacéutica, dicho material polimérico secado se puede obtener mediante el procedimiento de la invención en el que el material polimérico húmedo comprende un material polimérico al menos parcialmente reticulado que comprende:

i) un derivado de ácido acrílico sustituido, tal como éster, amida o sal, de 50-96% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho derivado de ácido acrílico, tal como éster, amida o sal, es 2-fluoroacrilato de calcio de 85-95% en relación p/p sobre material polimérico; y

ii) uno o más alquenos de 1-50% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho alqueno es octadieno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y

iii) divinilbenceno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y

en donde dicho material polimérico secado contiene flúor unido de manera no permanente al material polimérico, aquí mencionado como impurezas de flúor, de a lo sumo 20 ppm, preferiblemente menos de 20 ppm sobre material polimérico secado.

Otro ejemplo proporciona un uso de un material polimérico secado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención en la preparación de suspensiones; en la producción de adhesivos; en la producción de resinas de intercambio iónico; como espesantes en la producción de pinturas y barnices; como agentes de encolado para fibras naturales y sintéticas en textiles; como agentes de floculación en las industrias de pulpa y papel, extracción de carbón, minería; en imprimaciones para el curtido del cuero; como líquidos anticongelantes en la aviación; como agentes protectores en la tecnología de perforación; como agentes de estructuración de suelos y terrenos; como agentes de coagulación en el tratamiento de aguas residuales, dispersiones finas y látex.

Otro ejemplo proporciona el uso de un material polimérico secado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas y de maquinaria.

5 Ejemplos de aplicaciones de automoción incluyen, entre otros, piezas de automóviles, máquinas agrícolas, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Ejemplos de aplicaciones marinas incluyen, pero sin limitarse a estas, piezas de barcos, piezas de embarcaciones, embarcaciones.

Ejemplos de aplicaciones aeroespaciales incluyen, pero sin limitarse a estos, aviones, helicópteros, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

10 Ejemplos de aplicaciones médicas incluyen, pero sin limitarse a estas, articulaciones artificiales, mallas, láminas tejidas o no tejidas, cintas, franjas, bandas, cables, productos similares a tubos para, por ejemplo, reemplazo de ligamentos, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

15 Ejemplos de aplicaciones de defensa incluyen, pero sin limitarse a estos, protección balística, blindaje corporal, chalecos antibalas, cascos balísticos, protección de vehículos balísticos, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Ejemplos de aplicaciones deportivas/recreativas incluyen, pero sin limitarse a estas, cercas, patines, monopatines, snowboard, líneas de suspensión en paracaídas deportivos, parapentes, cometas, líneas de cometas para deportes con cometa, equipos de escalada, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

20 Ejemplos de aplicaciones arquitectónicas incluyen, pero sin limitarse a estos, ventanas, puertas, (pseudo)paredes, cables.

Ejemplos de aplicaciones domésticas incluyen, pero sin limitarse a estos, aparatos del hogar, electrodomésticos, muebles, muebles de oficina, aparatos domésticos, carcasas de computadoras.

25 Ejemplos de aplicaciones de maquinaria incluyen, pero sin limitarse a estos, piezas de máquinas para el manejo de latas y botellas, piezas móviles en máquinas de tejer, cojinetes, engranajes, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Aún, otro aspecto de la invención es un procedimiento de acuerdo con los Ejemplos 1-6.

Aún, otro aspecto de la invención es un producto que puede obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con los Ejemplos 1-6.

30 Otros aspectos de la invención y las características preferidas de la misma se dan en las reivindicaciones del presente documento.

La invención se describirá ahora en detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos que son solo a modo de ilustración.

EJEMPLOS

35 Los ejemplos 1-6 son ejemplos de acuerdo con la invención (ejemplos inventivos), mientras que los ejemplos comparativos 1 y 2 son ejemplos no inventivos y los ejemplos de contexto 7 y 8 están fuera del alcance reivindicado.

El material polimérico húmedo utilizado en los ejemplos 1-4, 6 y en los ejemplos comparativos 1 y 2, fue una suspensión acuosa (el agua fue el principal compuesto volátil) de un polímero al menos parcialmente reticulado que comprende:

- 40 i) 2-fluoroacrilato de calcio en 90% en relación p/p en material polimérico; y
- ii) octadieno en un 5% en relación p/p sobre material polimérico; y
- iii) divinilbenceno en un 5% en relación p/p sobre material polimérico;

en donde la cantidad del polímero reticulado fue del 50% en relación p/p en suspensión acuosa (= material polimérico húmedo).

45 El material polimérico húmedo utilizado en el ejemplo 5 era una suspensión acuosa (el agua era el compuesto volátil principal) de un polímero al menos parcialmente reticulado que comprende:

- i) 2-fluoroacrilato de calcio en 90% en relación p/p en material polimérico; y
- ii) divinilbenceno en un 10% en relación p/p sobre material polimérico;

en donde la cantidad del polímero reticulado fue del 50% en relación p/p en suspensión acuosa (= material polimérico húmedo).

El material polimérico húmedo utilizado en el ejemplo de contexto 7 fue una suspensión acuosa (el agua era el compuesto volátil principal) de un polímero al menos parcialmente reticulado que comprende:

- 5
- i) acrilato de calcio en un 90% en relación p/p sobre material polimérico; y
 - ii) octadieno en un 5% en relación p/p sobre material polimérico; y
 - iii) divinilbenceno en un 5% en relación p/p sobre material polimérico;

en donde la cantidad del polímero reticulado fue del 50% en relación p/p en suspensión acuosa (= material polimérico húmedo).

- 10
- El material polimérico húmedo utilizado en el ejemplo de contexto 8 era una suspensión acuosa (el agua era el compuesto volátil principal) de un polímero al menos parcialmente reticulado (poliamina) que comprende:

- i) alquilpoliamina en un 70% en relación p/p sobre material polimérico; y
- ii) 1,3-dicloro-2-propanol en un 30% en relación p/p en material polimérico;

- 15
- en donde la cantidad del polímero reticulado fue del 50% en relación p/p en suspensión acuosa (= material polimérico húmedo).

Los materiales poliméricos húmedos mencionados anteriormente utilizados en los ejemplos 1-8 y los ejemplos comparativos 1 y 2, se referirán en los ejemplos correspondientes como "el material polimérico húmedo".

Ejemplo comparativo 1

- 20
- Se mezclaron 0,90 kg del material polimérico húmedo con 0,70 kg de una solución acuosa de sorbitol en la que la concentración de sorbitol en su solución acuosa fue del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol. El VC de la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol fue del 60%.

- 25
- Etapa de secado en lecho fluidizado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se introdujo en un pequeño lecho fluidizado del tipo DMR Mini; al intentar fluidizar el material con una corriente de aire se formaron aglomerados que no se rompieron fácilmente durante el secado y dieron lugar a grumos duros en el material polimérico secado recogido. Se recogieron 0,65 kg de material polimérico secado aglomerado con un VC_{secado} del 14%. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron iguales a 25 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El secado del material polimérico húmedo duró aproximadamente 3 h.

Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron 0,32 kg del material polimérico húmedo con 0,26 kg de una solución acuosa de sorbitol en la que la concentración de sorbitol en su solución acuosa fue del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

- 35
- Etapa de secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se filtró con succión al vacío a través de un filtro de presión con camisa a 30°C durante 2 min. Posteriormente, se eliminó el sobrenadante, se mantuvo un vacío de máx. 25 mbar y una temperatura de 30 - 34 °C durante 32 h. Se observó cierta aglomeración (aproximadamente 10% en relación p/p del peso total del material polimérico secado) en el material polimérico secado. Se recogieron 0,25 kg de material polimérico secado parcialmente aglomerado con un VC_{secado} del 16,7%. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron iguales a 27 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El secado del material polimérico húmedo duró aproximadamente 32 h.
- 40

Ejemplo 1

Se mezclaron 2,8 kg del material polimérico húmedo con 2,2 kg de una solución acuosa de sorbitol en la que la concentración de sorbitol en su solución acuosa fue del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

- 45
- Etapa de pre-secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se filtró en porciones con una centrífuga del tipo BHG 8212/0830713 durante 5 min a 23°C y a 10⁴ rotaciones/min. Se recogieron 3,27 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un VC_{pre-secado} del 41,3%.

- 50
- Etapa de secado en lecho fluidizado: El material pre-secado así preparado se introdujo en un pequeño lecho fluidizado del tipo DMR WFP-8 y se fluidificó con una corriente de aire precalentado cuya temperatura se mantuvo durante toda la duración de esta etapa del procedimiento a 60°C con 120 - 132 m³/h con 82 - 100% de velocidad del

5 ventilador. La temperatura a la que se expuso el material polimérico pre-secado durante esta etapa del procedimiento varió de 33°C a 45°C; la temperatura del aire que sale del lecho fluidizado aumentó durante la etapa de este procedimiento de 40°C a 52°C. Después de 1 h de operación continua del lecho fluidizado, se recogieron 2,05 kg de material polimérico secado que fluye libremente con un VC_{secado} del 15,9%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron inferiores a 20 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 3 h.

Ejemplo 2

10 Se mezclaron 0,35 kg del material polimérico húmedo con 0,28 kg de una solución acuosa de sorbitol en la que la concentración de sorbitol en su solución acuosa fue del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

El procedimiento de secado aplicado en el ejemplo 2 se diferenció del del ejemplo 1 en que la etapa de pre-secado fue diferente. Más particularmente, el procedimiento aplicado en el ejemplo 2 fue el siguiente:

15 Etapa de pre-secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se filtró utilizando una presión de nitrógeno de 1,8 bar a través de un filtro de presión con camisa a 30°C durante 2 min. Posteriormente, se eliminó el sobrenadante, se mantuvo la presión de nitrógeno soplando nitrógeno a través del filtro de presión durante 3 horas a 30 - 34°C. Se recogieron 0,4 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un $VC_{\text{pre-secado}}$ del 42,3%.

20 Etapa de secado en lecho fluidizado: Igual que en el Ejemplo 1. Se recogieron 0,23 kg de material polimérico secado que fluía libremente con un VC_{secado} del 15,7%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron inferiores a 20 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 6 h.

Ejemplo 3

25 Se mezclaron 14 kg del material polimérico húmedo con 11 kg de una solución acuosa de sorbitol en la que la concentración de sorbitol en su solución acuosa fue del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

El procedimiento de secado aplicado en el ejemplo 3 se diferenció del del ejemplo 1 en que la etapa de pre-secado fue diferente. Más particularmente, el procedimiento aplicado en el ejemplo 3 fue el siguiente:

30 Etapa de pre-secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se filtró usando succión al vacío a través de un filtro de banda de BHS a 30°C. En la primera zona, el licor madre se elimina por succión al vacío, en las zonas subsiguientes, el nitrógeno precalentado (□35°C) se sopla a través de la torta del filtro para lograr un efecto de pre-secado. Se recogieron 16,6 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un $VC_{\text{pre-secado}}$ de 41,8%.

35 Etapa de secado en lecho fluidizado: Igual que en el Ejemplo 1. Se recogieron 11 kg de material polimérico secado que fluía libremente con un VC_{secado} del 15,6%. No se observan signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron inferiores a 20 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 12 h.

Ejemplo 4

40 Se mezclaron 840 kg del material polimérico húmedo con 660 kg de una solución acuosa de sorbitol, en donde la concentración de sorbitol en su solución acuosa es del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

El procedimiento de secado aplicado en el ejemplo 4 se diferenció del del ejemplo 1 en que la etapa de secado en lecho fluidizado fue diferente. Más particularmente, el procedimiento aplicado en el ejemplo 4 fue el siguiente:

45 Etapa de pre-secado: igual que en el ejemplo 1. Se recogieron 1050 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un $VC_{\text{pre-secado}}$ del 42,1%.

50 Etapa de secado en lecho fluidizado: Se cargaron 300 kg de material polimérico secado de un lote anterior en el lecho fluidizado y dicha cantidad de material polimérico secado de un lote anterior se fluidificó con una corriente de nitrógeno precalentado (40°C) a una velocidad de 2,5 m/s. Entonces se introdujeron en el lecho fluidizado 150 kg/h de material pre-secado ($VC_{\text{pre-secado}}$ de 42,1%) recogido de la etapa de pre-secado. Después de 6 h, el material polimérico secado se eliminó a un ritmo de 105 kg/h. El VC_{secado} fue de 14,6%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron inferiores a 20 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 24 h.

Ejemplo 5

Se mezclaron 1,3 kg del material polimérico húmedo con 1 kg de una solución acuosa de sorbitol, en donde la concentración de sorbitol en su solución acuosa es del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

- 5 Etapa de pre-secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se filtró en porciones con una centrifuga del tipo BHG 8212/0830713 durante 5 min a 23°C y a 10⁴ rotaciones/min. Se recogió material polimérico pre-secado que fluía libremente con un VC_{pre-secado} de 40,9%.

- 10 Etapa de secado en lecho fluidizado: igual que en el ejemplo 1. Se recogieron 1 kg de material polimérico secado que fluía libremente con un VC_{secado} del 15,5%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron inferiores a 20 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 4 h.

Ejemplo 6

- 15 Se mezclaron 2,0 kg del material polimérico húmedo con 1,5 kg de una solución acuosa de glucosa, en donde la concentración de glucosa en su solución acuosa es del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de glucosa.

Etapa de pre-secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de glucosa se filtró en porciones con una centrifuga del tipo BHG 8212/0830713 durante 5 min a 23°C y a 10⁴ rotaciones/min. Se recogieron 2,3 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un VC_{pre-secado} de 41,8%.

- 20 Etapa de secado en lecho fluidizado: igual que en el ejemplo 1. Se recogieron 1,5 kg de material polimérico secado que fluía libremente con un VC_{secado} del 15,9%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. Las impurezas de flúor en el material polimérico secado fueron inferiores a 20 ppm sobre el peso total del material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 5 h.

Ejemplo comparativo 7

- 25 Se mezclaron 1,0 kg del material polimérico húmedo con 0,7 kg de una solución acuosa de sorbitol, en donde la concentración de sorbitol en su solución acuosa es del 30% en relación p/p sobre el peso total de la solución acuosa de sorbitol.

Etapa de pre-secado: Posteriormente, la mezcla del material polimérico húmedo con la solución acuosa de sorbitol se filtró en porciones con una centrifuga del tipo BHG 8212/0830713 durante 5 min a 23°C y a 10⁴ rotaciones/min. Se recogieron 1,16 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un VC_{pre-secado} del 41,3%.

- 30 Etapa de secado en lecho fluidizado: igual que en el ejemplo 1. Se recogieron 0,7 kg de material polimérico secado que fluía libremente con un VC_{secado} del 15,4%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 5 h.

Ejemplo comparativo 8

- 35 Etapa de pre-secado: Se filtraron 0,4 kg del material polimérico húmedo utilizando una presión de nitrógeno de 1,8 bar a través de un filtro de presión con camisa a 23°C durante 2 min. Se recogieron 0,2 kg de material polimérico pre-secado que fluía libremente con un VC_{pre-secado} del 70%.

Etapa de secado en lecho fluidizado: igual que en el ejemplo 1. Se recogieron 0,06 kg de material polimérico secado que fluye libremente con un VC_{secado} del 15,0%. No se observaron signos visibles de aglomeración en el material polimérico secado. El pre-secado y el secado en lecho fluidizado se completaron en menos de 4 h.

- 40 Al comparar cualquiera de los ejemplos 1-6 de la invención con cualquiera de los ejemplos 1-2 comparativos, se hace evidente que solo el procedimiento de la invención proporcionó un secado eficaz de materiales poliméricos húmedos y eliminó la aglomeración del material polimérico húmedo durante el secado, combinado con una alta pureza (o una cantidad igualmente menor de impurezas) del material polimérico secado y demandas de energía significativamente menores para una masa dada de un material polimérico húmedo y un VC_{secado} dado de un material polimérico secado.
- 45

Además, al comparar los ejemplos inventivos 1-4 y 6 con cualquiera de los ejemplos comparativos 1-2, se hace evidente que cuando el material polimérico húmedo comprende al menos un material polimérico parcialmente reticulado que comprende:

- 50 i) un derivado de ácido acrílico sustituido, tal como éster, amida o sal, de 50-96% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho derivado de ácido acrílico, tal como éster, amida o sal, es 2-fluoroacrilato de calcio de 85-95% en relación p/p sobre material polimérico; y

ii) uno o más alquenos de 1-50% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho alqueno es octadieno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y

iii) divinilbenceno de 3-7% en relación p/p en material polimérico

5 entonces solo el procedimiento de la invención consigue secar dicho material polimérico húmedo sin aglomeración del material polimérico secado.

Además, al comparar cualquiera de los ejemplos 1-6 de la invención con cualquiera de los ejemplos 1-2 comparativos, se hace evidente que el rendimiento del lecho fluidizado usado en la etapa de secado con lecho fluidizado del procedimiento de la invención se mejoró significativamente sin causar aglomeración alguna en el material polimérico secado.

10 Además, los ejemplos 1-4 y 6 de la invención proporcionaron materiales poliméricos secados con impurezas de flúor sorprendentemente menores en comparación con las impurezas de flúor de los materiales poliméricos secados de los ejemplos comparativos 1-2. Debido al nivel sorprendentemente bajo de impurezas de flúor, se espera que los materiales poliméricos secados de los ejemplos 1-4 y 6 de la invención tengan una toxicidad reducida y una estabilidad al almacenamiento mejorada.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para secar un material polimérico húmedo para obtener un material polimérico seco, que comprende las etapas de:

- 5
- mezclar el material polimérico húmedo con una solución acuosa de un carbohidrato para obtener una mezcla del material polimérico húmedo con el carbohidrato; y
 - calentar y/o filtrar la mezcla del material polimérico húmedo con el carbohidrato para eliminar una cantidad de compuestos volátiles para obtener un material polimérico pre-secado que tiene un contenido en compuestos volátiles $VC_{\text{pre-secado}}$ (etapa de pre-secado);
- 10
- fluidificar el material pre-secado en un lecho fluidizado para eliminar adicionalmente una cantidad de compuestos volátiles para obtener el material polimérico seco que tiene un contenido de compuestos volátiles VC_{secado} (etapa de secado en lecho fluidizado); y
 - retirar y recoger el material polimérico seco del lecho fluidizado;

en donde $VC_{\text{pre-secado}}$ es mayor que VC_{secado} , y el material polimérico húmedo comprende al menos un material polimérico, comprendiendo dicho material polimérico flúor unido permanentemente a dicho material polimérico.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de pre-secado del procedimiento de la reivindicación 1, comprende además soplar o aspirar un gas, preferiblemente un gas inerte, a través del material polimérico húmedo.

20 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el $VC_{\text{pre-secado}}$ es a lo sumo 42%; el $VC_{\text{pre-secado}}$ se mide aquí con un analizador de humedad halógeno en el que un plato de metal ligero se asienta sobre la balanza analítica integrada del analizador de humedad halógeno antes de pesar la masa de un material polimérico pre-secado; luego se esparcen 2 g de un material polimérico húmedo ($M_{\text{pre-secado}}$) sobre toda la superficie del plato y se calienta dicha muestra a 160°C durante 45 minutos; después de dicho calentamiento se registra la $M_{\text{pre-secado}}$ después de calentar a 160°C durante 45 minutos en la balanza analítica, y $VC_{\text{pre-secado}} (\%) = 100 \times (M_{\text{pre-secado}} - M_{\text{pre-secado tras calentar a 160°C durante 45 min}}) / M_{\text{pre-secado}}$.

25 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material polimérico húmedo comprende un polímero o copolímero de ácido α,β -insaturado, sales, ésteres o derivados de amida de los mismos; o una poliamida; o una poliesterimida; o un poliéster; o una poliolefina; o un poliuretano; o una poliamina; o un poliepoxi; o un poliéter; o combinaciones de los mismos.

30 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material polimérico húmedo comprende un material polimérico al menos parcialmente reticulado.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material polimérico húmedo comprende un material polimérico al menos parcialmente reticulado que comprende:

- 35
- i) un derivado de ácido acrílico sustituido, tal como éster, amida o sal, de 50-96% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho derivado de ácido acrílico, tal como éster, amida o sal, es 2-fluoroacrilato de calcio de 85-95% en relación p/p sobre material polimérico; y
 - ii) uno o más alquenos de 1-50% en relación p/p sobre material polimérico; preferiblemente dicho alqueno es octadieno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico; y
 - iii) divinilbenceno de 3-7% en relación p/p sobre material polimérico.

40 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que no se aplica calentamiento en la etapa de pre-secado.

45 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el VC_{secado} es al menos del 10%; el VC_{secado} se mide con un analizador de humedad halógeno en el que un plato de metal ligero se asienta sobre la balanza analítica integrada del analizador de humedad halógeno antes de pesar la masa de un material polimérico húmedo; luego se esparcen 2 g de un material polimérico húmedo (M_{secado}) sobre toda la superficie del plato y dicha muestra se calienta a 160°C durante 45 minutos; después de dicho calentamiento, se registra el M_{secado} tras calentar a 160°C durante 45 minutos en la balanza analítica.

50 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el carbohidrato es un mono- y/o poli-sacárido en el que la concentración del carbohidrato en dicha solución acuosa de carbohidrato es al menos 5 y a lo sumo 60% en relación p/p sobre el peso total de dicha solución acuosa de carbohidrato, preferiblemente el carbohidrato es sorbitol.

- 10.** Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que $99\% VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{pre-secado}} > 75\% VC_{\text{húmedo}}$, preferiblemente $98\% VC_{\text{húmedo}} > VC_{\text{pre-secado}} > 90\% VC_{\text{húmedo}}$.
- 11.** Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que $90\% VC_{\text{pre-secado}} > VC_{\text{secado}} > 10\% VC_{\text{pre-secado}}$, preferiblemente $80\% VC_{\text{pre-secado}} > VC_{\text{secado}} > 20\% VC_{\text{pre-secado}}$.
- 5 **12.** Uso de un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 para secar un material polimérico húmedo, en el que el material polimérico es un ingrediente farmacéutico activo (API).