



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229 961

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 07 81

(21) PV 5277-81

(51) Int. Cl.

C 07 D 487/16

(40) Zverejnené 25 11 83

(45) Vydané 01 02 86

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
ZEMANOVÁ EVA ing., MICHALOVCE,
PALLAYOVÁ JARMILA ing., PRIEVIDZA

(54)

Sposob antispékavej úpravy hexametyléntetramínu

Vynález rieši technicky jednoduchý spôsob výroby nespekavého hexametyléntetramínu využitím dostupnej prísady, pričom jej obsah je volený tak, že tendencia aglomerácie sa snižuje, resp. úplne potlačuje.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa k hexametyléntetramínu buď v tuhej fáze a/alebo vo vodnom prostredí, s výhodou ku kryštalickému hexametyléntetramínu, pridá jednorázove alebo postupne tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5-(1H,3H)-dión v množstve 0,1 až 50 % hmot., s výhodou 20 až 30 % hmot., počítané na tuhú fázu a po homogenizácii sa produkt ďalej spracuje.

Vynález rieši technicky jednoduchý spôsob výroby nesppekavého hexametyléntetramínu využitím dostupnej prísady, pričom jej obsah je volený tak, že tendencia aglomerácie sa znižuje, resp. úplne potlačuje.

Hexametyléntetramín má široké priemyselné uplatnenie. Po jeho výrobe a pred použitím sa obvykle skladuje vo vrečiach, prípadne v sudoch alebo kontejneroch. V prípade čistého hexametyléntetramínu je pozorovaná v priebehu takéhoto skladovania aglomerácia, alebo spiekanie sa takým spôsobom, že skladovaný materiál sa konvertuje na relatívne tuhú masu, napr. vo forme aglomerovaných hrúd, oproti požadovanému sypkému materiálu.

Táto nežiadúca vlastnosť spôsobuje rôzne ťažkosti pri mechanických operáciach s touto látkou, či už ako medziproduktom alebo finálnym produktom.

Stupeň spečenia je podmienený rôznymi faktormi, najčastejšie však obsahom vlhkosti /vnútorná, vonkajšia/, skladovacou teplotou a jej kolísaním, tlakom, pod ktorým sa produkt skladuje, dobou skladovania, veľkosťou častíc /kryštálov/ a ich tvarom a podobne.

Za najdôležitejší faktor sa považuje vnútorná a vonkajšia vlhkosť. Získaný kryštál hexametyléntetramínu má po odchode zo sušiarne vnútornú vlhkosť, ktorej obsah je závislý na použitej metóde sušenia. Po vystúpení voľnej vody na povrch táto látka poskytuje nasýtené roztoky, ktoré sú buď v prvej fáze príčinou premostenia kryštálov ale-

bo pôsobia na kapilárnu adhéziu. Vonkajšia vlhkosť sa prejavuje pri prekročení kritickej relatívnej vlhkosti, kedy dochádza k absorpcii vlhkosti, čo je spojené s rozpúšťaním povrchových vrstiev kryštálov za vzniku nasýteného roztoku a neskôr, pri poklese vlhkosti ovzdušia, dochádza k jej odpareniu a spečeniu kryštálov, t.j. k hrudkovataniu hexametyléntetramínu. Potrebné je uviesť, že rýchlosť pohlcovania vody závisí od viacerých podmienok, ako napríklad od veľkosti a povrchu kryštálov, difúzných a adsorpčných pochodov, na výmene vzduchu v systéme a podobne.

Skladovacia teplota má vplyv na aglomeráciu aspoň z dôvodu, že jej stúpnutím sa zvýši podiel, resp. rýchlosť celého radu chemických reakcií, ktoré prispievajú na aglomeráciu. Tlak, pod ktorým sa hexametyléntetramín skladuje, prispieva k aglomerácii vzhľadom k zlepšeniu dokonalého styku povrchov, resp. pri prípadnej deformácii kryštálov sa rovnako zvýši styková plocha.

Doba skladovania je spojená, ako je zjavné, s rozkladnými reakciami, ktorých rýchlosť korešponduje s hodnotou skladovacej teploty, a v pomerne krátkej dobe, do 10 dní, dochádza k aglomerácii. Oproti tomu rozpúšťacie a rekryštalizačné cykly vyžadujú dlhšiu dobu pre spôsobenie aglomerácie, ale prejavujú sa v priebehu celej doby skladovania. Na druhej strane sa môžu rýchle vytvoriť príťažlivé kapilárne sily. K nasýteniu roztoku dochádza veľmi rýchlo, len výmenou vlhkosti a ovzduším. Dĺžkou času, zvlášť vplyvom tlaku, stykové plochy kryštálov sú modifikované ako už bolo uvedené.

Nezanedbateľným faktorom je aj veľkosť kryštálov, zvlášť keď produkt obsahuje podiel jemných častíc, čo evidentne podporuje aglomeráciu.

Navrhnutie vhodného mechanizmu spekania hexametyléntetramínu je veľmi obtiažne vzhľadom k existencii širokej variácie fyzikálnych a chemických vlastností povrchov, čo je zjavné z predchádzajúceho výkladu.

Zjednodušené vysvetlenie mechanizmu je také, že vplyvom adsorbovanej vlhkosti sa vytvorí na povrchu kryštálov nasýtený roztok, ktorý sa v dôsledku kapilárnych síl hromadí na miestach styku kryštálov. Kvapalinové mostiky, ktoré takto vznikajú, späť kapilárnymi silami priťahujú k sebe ďalšie kryštály, čím vznikajú väčšie zhluky. Pod vplyvom vonkajších podmienok výhodných pre kryštalizáciu hexametyléntetramínu z nasýtených roztokov tvoriacich kvapalinové mostiky, dochádza k rekryštalizácii a k aglomerácii, resp. k "spekaniu" utvorených aglomerátov. Tento dualitný pohľad je postavený na základe teórie premostenia kryštálov a kapilárnej adhézie, ktoré prežili mnoho diskuzií a kritik.

Veľa je možné urobiť pre zabránenie spekovosti pri konštruovaní výrobnej jednotky. Dôležitý je tiež výber surovín a pomocných látok, ako aj metódy ich spracovania. Jedným zo zrejmych postupov pre zabránenie spekovosti by bolo balenie dobre presušených kryštálov v suchej atmosfére a zamedzenie prístupu vonkajšieho vzduchu k produktu počas skladovania. Tento stav je však z prevádzkových dôvodov prakticky neuskutočniteľný. Ďalším postupom, ktorým je možné manipulačne potlačiť spekovosť, je vysušenie horúceho produktu a jeho rýchle ochladenie pred jeho zabalením.

V praxi v prípade hexametyléntetramínu je však vždy nutné použiť určitý druh aditíva pre konečnú ochranu. Pre výrobcov hexametyléntetramínu by bolo prijateľnejšie túto nutnosť obísť, ale v súčasnej dobe sa to javí nemožné.

Z výskumov použitia rôznych prísad je tieto možné rozdeliť na dve skupiny. Do prvej skupiny patria látky, ktoré sú schopné adsorbovať, či absorbovať vlhkosť a zároveň znižovať počet kontaktov medzi kryštálmi hexametyléntetramínu. Ide hlavne o inertné typy antiaglomeračných práškov, ktoré sa vyznačujú jemnosťou a vysokou mernou plochou povrchu. Po ich aplikácii v potrebnom množstve

pokryjú jednotlivé kryštály hexametyléntetramínu. Keďže netvorí spojitý inertný film okolo kryštálu, preto procesy vedúce k aglomerácii môžu ďalej pokračovať. Napriek tomu modifikujú štruktúru medzikryštalického spojenia v priebehu rozpúšťaco-rekryštalizačného cyklu, čo sa prejaví na krehkosti vzniklého spojenia. V priebehu toho tiež absorbujú veľké množstvo nasýtených roztokov a takto oslabujú kapilárne sily. Ďalej do určitej miery môžu pôsobiť ako regulátory vlhkosti a brzdiť jej výmenu. Najdôležitejšími fyzikálnymi vlastnosťami protispekavých činidiel tejto skupiny je granulometria, tvar častice, resp. kryštálu a jeho štruktúra.

Ďalšia skupina zahŕňa látky hlavne tenzoaktívne a vodovzdorne krycie vytvárajúce na kryštalickej hmote hexametyléntetramínu hydrofóbny film chrániaci stykovú plochu najmä od prístupu vody.

Z dostupnej literatúry je známe použitie rôzne modifikovaných kysličníkov kremičitých /V. Brit. pat. 1 014 904/, ale aj soli minerálnych kyselín, ako sírany a fosforečnany s metanolom /japonský pat. 74 - 20200/. S dobrými výsledkami sa tiež odskúšali silikónové oleje, bór obsahujúce látky, ako kysličník boritý, kyselina boritá, boritany a úspešná bola tiež aplikácia látok zo skupiny farbív. Ďalej treba uviesť použitie emulzie kyseliny steárovej a neionogénneho tenzidu /čs. pat. 121 974/, kyselinu benzoovú a jej deriváty /franc. pat. 1 382 816, USA pat. 2 912 435, V. Brit. pat. 810 765/, stearan vápenatý, stearan horečnatý /V. Brit. pat. 1 014 904, franc. pat. 1 382 815/, ďalej monosulfonované aromatické zlúčeniny /čs. autorské osvedčenie 205 611/. Veľkých predností sa dosahuje sortimentom "antispekavých prísad", spôsobom podľa čs. autorského osvedčenia 205 440, napr. aplikáciou polyvinylalkoholu, parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, uhľovodanov, hydroxyalkylderivátov celulózy, kazeínu, želatíny, etoxylovanými a/alebo propoxylovými vyššími mastnými kyselinami s alkoholmi a pod.

V súčasnej dobe sa venuje zvýšená pozornosť úprave hexametyléntetramínu látkami s rovnakou chemickou entitou. Medzi takéto látky patria vodonerozpustné močovinoformaldehydové kondenzáty /čs. autorské osvedčenie 227902/.

Upravený produkt v zmysle uvedeného vynálezu je použiteľný bez rizika pri výrobe cyklických nitramínov, čo sa nedá povedať o spomínaných upravených produktoch.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob antispekavej úpravy hexametyléntetramínu uskutočňuje tak, že sa k hexametyléntetramínu buď v tuhej fáze a/alebo vo vodnom prostredí, s výhodou ku kryštalickému hexametyléntetramínu, pridá jednorázove alebo postupne tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5-(1H, 3H)-dión v množstve 0,1 až 50 % hmot., s výhodou 20 až 30 % hmot., počítané na tuhú fázu a po homogenizácii sa produkt ďalej spracuje.

Výhodou antispekavej úpravy hexametyléntetramínu podľa vynálezu je skutočnosť, že sa získa výrobok, nahradzujúci komerčné typy hexametyléntetramínu, ktorý má nízky obsah popola a nemá tendenciu k vytváraniu hrudiek. Dlhé skladovanie nespôsobuje ťažkosti pri mechanických operáciach. Získaná zmes cyklických amínov má celý rad aplikačných výhod, hlavne pre výrobu cyklických nitramínov, v plastikárskom a gumárenskom priemysle atď.

Samotný tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5-(1H, 3H)-dión si nachádza široké použitie v chemickej technológii ako komponent pre výrobu prípravkov na úpravu textílií, ako surovina pre syntézu psychofarmák, výbušnín, dezodoračných prísad do nadúvadiel a tak ďalej, čo svedčí o perspektívnej dostupnosti tejto látky a možnosti jej použitia pre výrobky v zmysle vynálezu. Aplikovať tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5-(1H, 3H)-dión je možné mokrým alebo suchým spôsobom. Tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5-(1H, 3H)-dión okrem antispekavého účinku sa prejavuje tiež za určitých podmienok dezodoračne.

Pod známymi antispekavými prísadami sa rozumejú soli minerálnych kyselín, napríklad dusičnany, sírany a pod., močovinoformaldehydové kondenzáty, tenzidy /povrchovoaktívne látky/.

Vynález je ilustrovaný, avšak nie obmedzený nasledujúcimi príkladmi prevedenia.

Príklad 1

V homogenizačnom aparáte je predložený hexametylén-tetramín a k nemu sa pridá určité množstvo tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H, 3H)-diónu /glykolurilu/. Po 30 minútovej homogenizácii sa zmes balí do vriec s polyetylénovou vložkou po $\bar{a}$ 25 kg. Vrecia sa uložia na palety asi po 30 kusoch a takto sú skladované 180 dní pri 20 až 24 °C. Po tejto dobe sa posudzuje u produkte spekavosť.

Výsledky prezentuje tabuľka:

Vzorka hexametylén- tetramínu s obsahom glykolurilu /% hmot./	Stav po skladovaní
0	aglomerácia dokonalá, kompaktný kus
0,47	zľahnutý /razom sa rozpadol na kryš-
1,03	tály a drobné roztierateľné hrudky
4,85	sypký, nepatrný náznak aglomerácie
20,00	sypký
50,00	sypký

Príklad 2

229 961

Do homogenizátora sa predloží hexametyléntetramín s obsahom 0,1 % hmot. nerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu a k nemu sa pridá 0,5 % hmot. glykolurilu, po 30 minútovej homogenizácii sa zmes balí do vriec s polyetylénovou vložkou po $\bar{a}$ 25 kg. Vrecia sú uložené na paletách po asi 30 kusoch a takto skladované 180 dní pri teplote 20 až 24 °C. Po tejto dobe skladovania kontrolný produkt je sypký, bez náznaku aglomerácie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

229 961

Spôsob antispekavej úpravy hexametyléntetramínu, vyznačujúci sa tým, že sa k hexametyléntetramínu buď v tuhej fáze a/alebo vo vodnom prostredí, s výhodou ku kryštalickému hexametyléntetramínu, pridá jednorázove alebo postupne tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5-
-(1H, 3H)-dión v množstve 0,1 až 50 % hmot., s výhodou 20 až 30 % hmot., počítané na tuhú fázu a po homogenizácii sa produkt ďalej spracuje.