



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 611

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 08 12 78

(21) PV 8132-78

(51) Int. Cl.³ C 07 D 487/18

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 09 83

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY HLAVÁČ VLADIMÍR ing.,
KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., KUPEC PAVOL ing., PRIEVIDZA a
GUBA GUSTÁV ing. CSc., DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ

(54)

Spůsob výroby nespekavého hexametyléntetramínu

Vynález rieši technicky jednoduchým spôsobom posledné fázy procesu výroby nespekavého hexametyléntetramínu s využitím antisppekavých prísad.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa k hexametyléntetramínu pridá aspoň jedna z aromatických monosulfonovaných kyselín s počtom uhlíkov v molekule 6 až 20 a/alebo alkánsulfonovaných prípadne alkénsulfonovaných kyselín o počte uhlíkov v molekule 6 až 30 a/alebo soľ týchto kyselín s alkalickým kovom alebo alkalickou zeminou, prípadne spolu s inými antispekavými prísadami, v množstve 0,001 až 10 g, počítané na 100 g tuhej fázy a po homogenizácii sa produkt spracuje známym spôsobom.

Vynález rieši technicky jednoduchým spôsobom posledné fázy procesu výroby nespekavého hexametyléntetramínu s využitím dostupných antispekavých prísad.

Tendencia k vytváraniu aglomerátov a hrudiek nazývaná tiež spekavosť, patrí k nepríjemným vlastnostiam hexametyléntetramínu. Prejavuje sa najmä počas skladovania a spôsobuje rôzne ťažkosti pri mechanických operáciách s touto látkou, či už ako medziproduktom alebo finálnym produktom. Množstvo hrudiek, ako aj ich pevnosť je podmienené rôznymi faktormi, najčastejšie však veľkosťou kryštálov a ich tvarom, obsahom vlhkosti, tlakom, pod ktorým sa produkt skladuje, dobou skladovania, kolísaním teploty a podobne.

Spravidla je spekanie spôsobené tým, že kryštálové plochy sú vlhké alebo zvlhnuté, vytvorený roztok sa postupne odparuje a spája primárne kryštály vrstvou rekryštalizovanej tuhej fázy.

Mechanizmus aglomerácie možno vysvetliť tak, že vplyvom adsorbovanej vlhkosti sa vytvorí na povrchu kryštálov nasýtený roztok, ktorý sa v dôsledku kapilárnych síl hromadí na miestach styku kryštálov. Kvapalinové mostíky, ktoré takto vznikajú, opäť kapilárnymi silami priťahujú k sebe ďalšie kryštály, čím vznikajú väčšie zhluky. Pod vplyvom vonkajších podmienok výhodných pre kryštalizáciu hexametyléntetramínu z nasýtených roztokov tvoriacich kvapalinové mostíky dochádza k rekryštalizácii a k aglomerácii, resp. "spekaniu" utvorených aglomerátov.

Primárna vlhkosť kryštalického materiálu je dôsledkom nedostatočného vysušenia produktu. Sekundárne zvlhčenie je dôsledkom hygroskopičnosti hexametyléntetramínu, obsahu vlhkosti v ovzduší a kolísania teploty. Pri zvýšenej vlhkosti sa voda adsorbuje na povrchu kryštálov a neskôr, pri poklese vlhkosti ovzdušia dochádza k jej odparovaniu a "spečeniu" kryštálov, t.j. hrudkovateniu hexametyléntetramínu.

Rýchlosť pohlcovania vody závisí od viacerých podmienok, ako napríklad od veľkosti a povrchu kryštálov, difúzných a adsorpčných pochodov, výmeny vzduchu v systéme apod. Z tohoto je zrejmá viacfaktorovosť "spekania" hexametyléntetramínu.

Jednou zo zrejmých metód pre zabránenie spekavosti by bolo balenie dobre vysušených kryštálov v suchej atmosfére a zamedzenie prístupu vonkajšieho vzduchu k produktu počas skladovania. Tento stav je však z prevádzkových dôvodov takmer neuskutočniteľný. Ďalšou metódou, ktorú možno manipulačne potlačiť spekavosť, je vysušenie horúceho produktu a hneď tesne pred jeho balením rýchle ochladenie. Pre ochladenie možno použiť prístroj rovnakej konštrukcie ako sušička, ale použije sa studený vzduch.

Menej účinným postupom na zabránenie spekavosti je zníženie počtu kontaktov medzi kryštálkami hexametyléntetramínu, čo možno dosiahnuť výrobou kryštálov čo možno rovnakej veľkosti a tvaru. Ich absolútna veľkosť nie je pritom primárnej dôležitosti, ale tvar. Takto sa docieľa relatívne menej styčných bodov medzi kryštálkami, ako keď sa medzery medzi kryštálmi vypĺňajú, napr. prachovým podielom. Navyše, dobre a rovnako vyvinuté kryštály sa aj lepšie preplachujú a sušia, majú lepšiu charakteristiku tečenia a v poslednom rade je produkt i na vzhlad estetický.

V ďaleko väčšej miere sa však na inhibíciu hrudkovania hexametyléntetramínu používajú prídavky iných látok a výskumu vhodnosti použitia rôznych prísad sa venuje nemalá pozornosť. V zásade tieto prídavky možno rozdeliť na látky, ktoré sú schopné adsorbovať, či absorbovať vlhkosť ešte vo väčšej miere ako hexametyléntetramín, a na látky, ktoré vytvárajú na kryštáľkoch hexametyléntetramínu hydrofóbny film, ktorý bráni prístupu vody ku kryštalickému materiálu.

Z látok zo skupiny lepších adsorbentov vody ako hexametyléntetramín možno použiť najmä kysličník kremičitý /britský pat. spis č. 1 014 904/, ale tiež kysličníky alkalických zemin, ako kysličník vápenatý, ďalej tiež soli minerálnych kyselín a alkalických zemin, ako sírany a fosforečnany s metanolom [japonský pat. spis č. 74 20 200 /1974/]. S dobrými výsledkami sa tiež odskúšali bór obsahujúce látky, ako kysličník boritý, kyselina boritá, boritany a úspešná bola tiež aplikácia látok zo skupiny farbív, ako fuksein a pod. Zaujímavá je tiež funkcia pri potláčaní spekavosti takých prísad k vlhkým alebo suchým kryštálkom hexametyléntetramínu, ktoré majú iný tvar kryštálov ako produkt.

Nevýhodou týchto anorganických prímiesí je zvyšovanie obsahu popola v hexametyléntetramíne, nevýhodou farbív zase nežiadúce sfarbovanie produktu.

Zo skupiny hydrofobizačných látok možno spomenúť emulziu kyseliny stearovej a ne-ionogenného saponátu /čs. pat. spis č. 121 974/, kyselinu benzoovú a jej deriváty /franc. pat. spis č. 1 382 815, USA pat. spis č. 2 912 435, brit. pat. spis č. 810 765/, ďalej stearan vápenatý a stearan horečnatý /brit. pat. spis č. 1 014 904 i vo franc. pat. spise č. 1 382 815/.

Napriek evidentným prednostiam ich použitie pre niektoré aplikácie hexametyléntetramínu má nevýhody napríklad v nízkej vodorozpustnosti, vo zvýšení čadivosti plameňa a p.

Výhody oboch skupín látok zachováva a navyše výrazne rozširuje sortiment "antispekavých" prísad spôsob podľa čs. autorského osvedčenia 205 440, v ktorom sa ako vysokomolekulárnych aspoň čiastočne vodorozpustných a/alebo aspoň vo vode napučiavacích látok alebo zmes látok používajú polyvinylalkohol, parciálny zmydelnený polyvinylacetát, uhľovodany, hydroxyalkylderiváty celulózy, kazeín, želatína, etoxylované a/alebo propoxylované vyššie mastné kyseliny a alkoholy. Pritom spôsob podľa tohto vynálezu ďalej rozširuje sortiment technicky ľahko dostupných antispekavých prísad.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby nespekavého hexametyléntetramínu, kryštalizáciou spojenou so separáciou a/alebo úpravou produktu, jeho modifikáciou s antispekavými prísadami v reakčnom roztoku a/alebo v následných fázach výroby, prípadne rafináciou uskutočňuje tak, že sa k hexametyléntetramínu buď v tuhej fáze a/alebo vo vodnom prostredí, s výhodou ku kryštalickému hexametyléntetramínu, pridá jednorázove alebo postupne aspoň jedna z aromatických monosulfonovaných kyselín s počtom uhlíkov v molekule 6 až 20 a/alebo alkánsulfonovaných, prípadne alkénsulfonovaných kyselín o počte uhlíkov v molekule 6 až 30, s výhodou 10 až 24 a/alebo soľ týchto kyselín s alkalickým kovom alebo alkalickou zeminou, prípadne spolu s inými antispekavými prísadami, v množ-

stve 0,001 až 10 g, s výhodou 0,5 až 2,5 g, počítané na 100 g tuhej fázy a po homogenizácii sa produkt ďalej spracuje známym spôsobom.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je jednak technicky jednoduchá dostupnosť antispekavých látok, najmä však výborná rozpustnosť, ktorá umožňuje dokonalé využitie celého aplikovaného množstva, jednak značný ochranný účinok aj pri nízkej spotrebe týchto látok. Úprava spôsobu na výrobu nespekavého hexametyléntetramínu si nevyžaduje náročnejšie prídavné zariadenia a nespôsobí zvýšenie obsahu popola.

Postup podľa vynálezu umožňuje jeho zaradenie k ľubovoľnej fáze výroby po vlastnej syntéze. Tak napr. môže byť spojený s kryštalizáciou, so separáciou, rafináciou alebo jeho modifikáciou prísadami poréznych látok apod. Pridávanie účinných látok môže sa realizovať aj v niekoľkých stupňoch. Takáto úprava neovplyvňuje následné technologické stupne a umožňuje spracovať roztoky a/alebo suspenzie alebo tuhú fázu ďalej známym spôsobom.

Podľa predmetu vynálezu sa pod pojmom následné fázy výroby rozumie sušenie, zahusťovanie, kryštalizácia, rekryštalizácia, rafinácia, operácie počas sušenia, po vysušení, pred balením, pri plnení, pred expedíciou apod. Ako vodné prostredie sa označuje buď roztok alebo suspenzia, bez ohľadu na množstvo prítomnej vody.

Organická látka, obsahujúca v molekule aspoň jednu skupinu $-SO_3H$ môže byť sulfonovaný aromatický uhl'ovodík alebo zmes sulfonovaných aromatických uhl'ovodíkov, ako kyselina benzénsulfónová, kyselina p-toluénsulfónová a vôbec alkylbenzénové kyseliny, najmä pomerne dostupná kyselina dodecylbenzénsulfónová, potom naftalénsulfónové kyseliny, ďalej alkánsulfónové a alkénsulfónové kyseliny o počte uhlíkov v molekule 4 až 24, najčastejšie 10 až 16, pripravované obvykle sulfonáciou zmesí alkénov a alkánov. Podobne aj ich soli vytvárané alkalickými kovmi a zeminami, najmä sodné, draselné, vápenaté a bárnaté soli. Treba mať však na zreteli, že aplikácia sulfonátov alkalických kovov a zemín je menej vhodná, lebo tieto sú donórom popola v hexametyltetramíne a môže byť vhodnejšia len v niektorých špeciálnych prípadoch alebo ak má mať synergický účinok.

Tieto komponenty, ako antispekavé prísady, možno ku spracovávanému materiálu obsahujúcemu hexametyléntetramín pridávať v kryštalickej forme, vo forme prášku, v emulzii alebo vo forme roztoku. Roztok pritom môže byť pripravený použitím destilovanej vody, pramenitej vody /prísady solí neznižujú účinok látok zabráňujúcich spekanie/, ale tiež organického rozpúšťadla alebo emulzie, zmesi rozpúšťadiel, v krajnom prípade aj v podobe suspenzie.

Ďalšie podrobnosti spôsobu, ako výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Naváži sa 500 g hexametyléntetramínu, rozpustí sa v 600 cm^3 pitnej vody a tento roztok sa zahustí na rotačnej vákovej odparke pri 80°C na hmotnosť 835 g. Vykryštalizovaná tuhá fáza sa odfiltruje na frite S-1. Ku kryštálkom na frite sa pridá 30 cm^3 vody na "vykrytie" a filtrovaním sa získajú premyté kryštálky, ktoré sa vysušia pri 80°C .

205 811

Polovica kryštáľkov sa po ochladnutí zabalí do polyetylénového sáčku, druhá polovica sa skladuje voľne na filtračnom papieri. V oboch prípadoch skladovania sa po niekoľkých hodinách pozorujú hrudky spečeného hexametyléntetramínu.

Podobný výsledok sa dosiahne, ak sa zoberie vodný roztok z kryštalizačného stupňa výroby hexametyléntetramínu.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa ku kryštálkom na frite pridá na "vykrytie" roztok, získaný rozpustením 2 g kyseliny benzénsulfónovej v 30 cm³ vody. U skladovaných vzoriek sa nepozoruje hrudkovanie, ani minimálne spekanie ani po 4 mesiacoch.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa ku kryštálkom na frite na "vykrytie" pridá roztok získaný rozpustením 4 g kyseliny beta-naftalénsulfónovej v 30 cm³ vody. U skladovaných vzoriek sa nepozoruje hrudkovanie a spekanie ani po 4 mesiacoch.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že kryštálky na frite sa "vykrývajú" roztokom získaným rozpustením 2,5 g-toluénsulfónovej kyseliny v 30 cm³ vody. Skladované vzorky sa nespekajú a nehrudkujú ani po 4 mesiacoch.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že na "vykrytie" sa pridá roztok získaný rozpustením 1 g kyseliny benzénsulfónovej, 1 g kyseliny p-toluénsulfónovej a 1 g kyseliny beta-naftalénsulfónovej v 30 cm³ vody. U skladovaných vzoriek sa nepozoruje hrudkovanie ani po 4 mesiacoch.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa do roztoku hexametyléntetramínu vo vode pridá 4 g kyseliny p-toluénsulfónovej a až po jej rozpustení sa začne zahusťovať odparovaním za zníženého tlaku. U skladovaných vzoriek sa nepozoruje hrudkovanie ani po 4 mesiacoch.

Príklad 7

Do 10 kg čerstvého vykryštalizovaného nespečeného hexametyléntetramínu sa primieša 100 g roztoku, získaného rozpustením 100 g kyseliny p-toluénsulfónovej v 1 dm³ vody. Po dokonalom zamiešaní sa produkt odsaje na nuči a vysuší v sušiarňi pri teplote 80 °C. Do 4 polyetylénových sáčkov sa zabalí po 2 kg produktu. Zvyšok sa nechá v laboratóriu v otvorenej nádobe. Hrudkovanie a spekanie nie je pozorovateľné po 4 mesiacoch ani v sáčkoch položených po celú dobu na sebe, ani vo vzorkách v otvorenej nádobe.

Príklad 8

Do 10 kg nespečeného hexametyléntetramínu vysušeného pri 80 °C sa pridá 50 g kyseliny benzénsulfónovej; zmes sa za sucha pri teplote 15 až 25 °C dokonale premieša. Vzorky pripravené podobným spôsobom ako v príklade 7 neobsahujú hrudky ani po 4 mesiacoch skladovania.

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len miesto 4 g kyseliny p-toluénsulfónovej sa aplikujú 2 g kyseliny p-toluénsulfónovej a 1,5 g p-toluénsulfonátu sodného. Takisto ani po 4 mesiacoch skladovania sa nepozoruje hrudkovanie hexametyléntetramínu.

Príklad 10

Do 1 000 g nespečeného hexametyléntetramínu vysušeného pri 80 °C sa pridá 15 g emulzie, vytvorenej emulgovaním 1,5 g dodecylbenzénsulfónovej kyseliny, 1,2 g benzénsulfónovej kyseliny, 1 g dodecylbenzénsulfonátu sodného, 0,5 g alkylsulfonátu sodného /"petrosulfonát" sodný/ s alkylmi s 10 až 16 atómami uhlíka, 0,5 g hydroxidu amónneho o konc. 25 % hmot. a 0,3 g polyetoxylevaného dodekanolu /4 móly etylénoxidu na 1 mól dodekanolu/ v 10 g destilovanej vody. Po dokonalom premiešaní sa produkt vysuší za zníženého tlaku pri teplote 80 °C. Do 2 polyetylénových sáčkov sa zabalí po 400 g produktu a sáčky po naplnení sa zatážia závažím o hmotnosti po 0,5 kg. Zvyšok /200 g/ sa ponechá v laboratóriu v otvorenej nádobe. Takisto sa nepozoruje ani v jednom prípade spekanie a hrudkovanie.

Príklad 11

Postupuje sa podobne ako v príklade 10, len namiesto 1 g dodecylbenzénsulfonátu sodného a 0,5 g "petrosulfonátu" sodného sa pridá 1,5 g zmesi alkánsulfónovej kyseliny /65 % hmot./ s alkylsulfonátom sodným o priemernej molekulovej hmotnosti 343. Takisto sa

205 611

nepozoruje spekanie a hrudkovanie hexametyléntetramínu.

Príklad 12

Postupuje sa podobne ako v príklade 10, len miesto 1 g dodecylbenzénsulfonátu sodného a 0,5 g "petrosulfonátu" sa pridá 0,5 g benzénsulfonanu sodného, 0,5 g naftalénsulfonovej kyseliny a 0,3 g tetradecénsulfonanu sodného. Takisto, ako v príklade 10 sa nepozoruje spekanie a hrudkovanie hexametyléntetramínu.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob výroby nespekavého hexametyléntetramínu, kryštalizáciou spojenou so separáciou a/alebo úpravou produktu, jeho modifikáciou s antispekavými prísadami v reakčnom roztoku a/alebo v následných fázach výroby, prípadne rafináciou, 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 aspoň jedna z aromatických monosulfonovaných kyselín s počtom uhlíkov v molekule 6 až 20 a/alebo alkánsulfonovaných prípadne alkénsulfonovaných kyselín o počte uhlíkov v molekule 6 až 30, s výhodou 10 až 24 a/alebo soľ týchto kyselín s alkalickým kovom alebo alkalickou zeminou, prípadne spolu s inými antispekavými prísadami, v množstve 0,001 až 10 g, s výhodou 0,5 až 2,5 g, počítané na 100 g tuhej fázy a po homogenizácii sa produkt ďalej spracuje známym spôsobom.