

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211873

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 D 9/00

(22) Přihlášeno 17 03 80

(21) (PV 1820-80)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 16 05 83

[75]

Autor vynálezu

MARKALOUS FRANTIŠEK ing., JANČÍK VLADIMÍR RTDr. ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
GALIA MILAN ing., LITOMĚŘICE

[54] Prostředek pro snížení spékavosti

Účelem vynálezu je poskytnout složení prostředku, který by významnou měrou snižoval spékavost a náchylnost k vlhnutí granulovaných, práškovitých nebo krystalických látek. Tohoto cíle se dosáhne prostředkem pro snížení spékavosti, který obsahuje 0,5 až 70 % hmotn. hydrofobní látky, 5 až 99 % hmotn. roztoku tenzidu,

0,01 až 65 % hmotn. disperze, emulze nebo suspenze organického polymeru a popřípadě až 30 % hmotn. organického rozpouštědla.

Prostředek lze použít pro snižování spékavosti síranu železnatého, chloridu amonného, granulovaných NPK hnojiv atd.

Vynález se týká prostředku pro snížení spékavosti granulovaných, práškových nebo krystalických látek.

Existuje celá řada prostředků, jejichž aplikací se snižuje spékavost a náchylnost k vlnutí různých látek. Jedním takovým prostředkem jsou pudry jak na organické bázi, bentonit, kaolin, křemelina aj., tak i na organické bázi, práškovitý polyvinylchlorid, polystylen, polystyren aj. Tyto materiály se aplikují v množství až 10 % hmotn., což sebou nese nevýhody co do prašnosti, pracnosti a nároků na investice.

Ke snížení spékavosti byla navržena též aplikace různých organických sloučenin, především alifatických aminů samotných nebo rozpuštěných v hydrofobní látce, např. minerálním oleji. Do stejné kategorie možno zahrnout i mastné alkoholy a jejich deriváty, např. aminoalkoholy. Použití sloučenin tohoto typu je ekonomicky značně náročné.

K hydrofobizaci granulovaných práškových nebo krystalických materiálů byly též navrženy tenzidy, převážně anionické nebo neionické. Byly popsány též kombinace kationického tenzidu s alifatickými aminy a minerálním olejem (francouzský patent č. 2 351 695). Pod pojmem tenzid se obecně rozumí rozpustné sloučeniny obsahující skupiny s opačně působící rozpouštěcí tendencí, snižující povrchové napětí kapaliny nebo mezipovrchové napětí kapalina/kapalina, kapalina/vzduch nebo kapalina/tuhá látka, vykazující dispergační, solubilizační, emulgační, smáčecí, pěnicí a čistící schopnost. Podle chemického složení a z toho vyplývajících vlastností rozeznáme tenzidy anionické, neionické, kationické a amfoterní. Tenzidy, hlavně anionické a neionické způsobují rekrystalizaci solí z jejich nasycených roztoků; vzniklé krystaly pak nemají sklon k aglomeraci. Množství tenzidu, nutné k průběhu rekrystalizačního procesu musí být úměrné množství vzniklých krystalů. To znamená, že dané množství tenzidu má omezený časový účinek. Kromě toho, samotné tenzidy neudělují ošetřenému materiálu trvale hydrofobní vlastnosti.

Rovněž byl popsán způsob hydrofobizace hnojiv jejich smíšením s mechanicky jemně rozptýlenými částicemi polyvinylchloridu, polyetylénu nebo polyakrylonitrilu a následným postříkáním vzniklé směsi dodecylbenzensulfonátem. Rovněž tento způsob nutno označit za nevýhodný co do prašnosti prostředků a nutnosti manipulovat s velkými objemy tuhých materiálů.

Bylo zjištěno, že podstatně výhodnější se jeví aplikace prostředku pro snížení spékavosti práškových, krystalických nebo granulovaných materiálů podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 2 až 70 % hmotn. alespoň jedné hydrofobní látky, 5 až 90 % hmotn. roztoku nejméně jednoho tenzidu, 3 až 65 % hmotn. disperze a/nebo emulze a/nebo suspenze organického polymeru a/nebo kopolymeru, popřípadě do 30 % hmotn. organického rozpouštědla na bázi jedno- nebo vícesytných alifatických alkoholů.

Pod pojmem hydrofobní látka se rozumí látka nemísitelná s vodou jako jsou alifatické uhlovodíky, cerezin, bitumen, vyšší mastné kyseliny a alkoholy, vyšší alifatické aminy, triglyceridy, vosky, jakož i látky s indexem HLB 1 až 4. Indexem HLB se u dané látky rozumí poměr velikosti a síly hydrofilních a lipofilních skupin (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 1975, sv. 10, s. 462) a patří sem např. parciální estery mastných kyselin s etylenglykolem, propylenglykolem, sorbitolem a glycerinem.

Přítomnost látek HLB 1 až 4 v prostředku pro snížení spékavosti podle tohoto vynálezu zvyšuje samoemulgovatelnost, což zaručuje jeho vysoký stupeň homogenity a umožňuje mj. přidávat látky vhodné pro speciální účely jako barviva, indikátory, stopové látky aj. Nutno zdůraznit, že látky s HLB 1 až 4 mají schopnost potlačovat vznik pěny, což je zvláště důležité při aplikaci prostředku podle vynálezu nastříkovaním.

Další výhodou prostředku podle vynálezu je skutečnost, že hydrofobní látka je účinkem polárních složek, tj. tenzidu i látky s HLB 1 až 4, přítomna v micelárně ryzptýleném stavu, takže na ošetřovanou látku se nanáší ve formě mikroskopických kapiček, což znamená, že k dosažení stejného hydrofobizačního účinku se vystačí s podstatně menším množstvím hydrofobizačního činidla. Přítomnost látky s HLB 1 až 4 umožňuje rovněž snížit množství tenzidu, což je důležité všude tam, kde je žádoucí vyrobit prostředek podle vynálezu se zvýšeným obsahem hydrofobních složek.

Zatímco se podle dosud známých postupů aplikují prostředky pro snížení spékavosti v množstvích 0,2 až 2,0 % hmotn., podle předkládaného vynálezu se vystačí s dávkami prostředku v rozsahu 0,01 až 0,15 % hmotn.

Prostředek pro snížení spékavosti představuje tedy systém skládající se z následujících složek:

a) hydrofobní látka a/nebo látka s HLB 1 až 4. Tím se dosáhne zvýšená polarita složky a tím i její dokonalá solubilizace (jedná se například o triglyceridy, vosky, bitumen, minerální oleje a mastné kyseliny C_{14} až C_{22});

b) tenzid. Zvyšuje styčný úhel substrátu, aktivuje rekrystalizaci solí, čímž se získají neaglomerující krystaly a solubilizuje hydrofobní látky (jedná se například o dodecylbenzensulfonáty, amoniázidy, alkylbenzyl-diethylamonium chlorid, etoxylovaný sorbitol);

c) disperze a/nebo emulze a/nebo suspenze vysokomolekulárního polymeru a/nebo kopolymeru. Částice polymeru a/nebo kopolymeru nastříkané na povrch ošetřené látky tvoří víceméně souvislý, chemicky inertní film, který brání spékavosti (jedná se například o kopolymer vinylacetátu + alkylakrylátu, polyvinylacetát, polyalkylacetát);

d) organické rozpouštědlo na bázi jedno- nebo vícesytných alifatických alkoholů snižuje viskozitu prostředku podle vynálezu, zabezpečuje je-

ho homogenitu a zvyšuje vzájemnou rozpustnost jednotlivých složek (jedná se například o metanol, etanol, propanol, etylenglykol, propylenglykol a glycerin).

Jak z uvedeného vyplývá, jednotlivé složky prostředku podle vynálezu mají vzájemně synergický účinek, jejich funkce se navzájem doplňují a v mnoha případech překrývají, takže podle specifických podmínek aplikace možno v širokých mezích volit optimální recepturu.

Způsob přípravy prostředku pro snížení spékavosti podle vynálezu je obvykle následující: smíchá se tenzid a hydrofobní látka, vzniklá směs se zahřívá za míchání na teplotu 60 až 90 °C až se hydrofobní látka roztaví a disperguje do úplné homogenity. Pak se přidá disperze a/nebo suspenze a/nebo emulze organického polymeru a popřípadě rozpouštědlo. Je možno též přímo smíchat tenzid, disperzi organického polymeru a hydrofobní látku a za míchání zahřívát až do dosažení homogenity. Po ochlazení možno popřípadě přidat rozpouštědlo.

Takto získaný prostředek se aplikuje při teplotě vyšší než je bod tání hydrofobní látky.

Materiál opatřený povlakem prostředku podle předkládaného vynálezu se obvykle v dalším transportuje, čímž dochází ke vzájemnému promíchání a provzdušnění, takže voda nebo jiné rozpouštědlo v prostředku z titulu převážně tenzidu a disperze, suspenze nebo emulze polymeru a/nebo kopolymeru se odpaří do ovzduší nebo se vsákne do ošetřené materiálu, čímž se vytvoří podmínky pro tvorbu tuhého inertního filmu polymeru. Tento proces se urychlí všude tam, kde v technologickém procesu jako další stupeň je zařazen ohřev nebo sušení.

Některé z možných variant ve složení prostředku podle vynálezu spolu s důkazem o vyšším účinku ve srovnání s aplikací jiných, známých prostředků pro snížení spékavosti, jsou uvedeny v následujících příkladech provedení.

Příklady provedení

Příklad 1

Vlhké krystaly chloridu amonného o vlhkosti 4 až 10 % hmotn. při výpadu ze separační odstředivky se postříkaly prostředkem podle vynálezu o složení:

25 % hmotn. oktadecylaminu,

55 % hmotn. tenzidu (dodecylbenzensulfonanu sodného),

15 % hmotn. disperze kopolymeru vinylacetát-alkylmetakrylát, a

5 % hmotn. 1,2-propylenglykolu, a to v množství 0,07 % hmotn. počítáno na hmotnost chloridu amonného. Po skončení povrchové úpravy se chlorid amonný vysušil při 80 °C na konečný obsah vlhkosti pod 0,1 % hmotn.

Výsledky měření spékavosti:

	Normálový tlak N potřebný na rozdušení vzorku
bez postřiku	43,7
postřik podle příkladu	14,4
postřik samotným oktadecylaminem tak, aby produkt obsahoval 0,05 % hmotn. této látky	18,2

Vzorek chloridu amonného ošetřeného podle příkladu se ve vodě rychle a číře rozpouští, povrch vodné vrstvy je prostý jakékoliv mázdry.

Naproti tomu vzorek chloridu amonného ošetřeného 0,05 % hmotn. oktadecylaminu se po přidání sbalí na dně kádinky a zvolna rozpouští teprve po míchání tyčinkou, na povrchu roztoku se utvoří hustá pěna a trvalá mázdra.

Příklad 2

Do granulačního talíře typu EIRICH bylo nasypáno 5000 g krystalického síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Za míchání byly krystaly postříkány prostředkem podle vynálezu o složení:

32 % hmotn. hovězího loje a mono-diglyceridu mastných kyselin 12—18 C (hmotnostní poměr 3:1),

52 % hmotn. etoxylovaného mastného alkoholu 12—16 C, a

16 % hmotn. disperze kopolymeru alkylmetakrylát-alkylmetylmetakrylát, a to v množství 0,05 % hmotn. počítáno na hmotnost síranu železnatého. Po skončení postřiku byla směs promíchána po dobu 10 minut.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdušení vzorku
bez postřiku	
postřik podle příkladu	21,6
postřik směsí 1,30 g etoxylovaného mastného alkoholu 12—16 C a 0,80 g disperze kopolymeru alkylmetakrylát-alkylmetylmetakrylát	32,5

Vzorek ošetřený směsí podle příkladu, volně skladovaný za teploty místnosti, nejevil po dobu 8 týdnů žádnou tendenci k aglomeraci.

Vzorek ošetřený směsí etoxylovaného mastného alkoholu 12—16 C a disperze kopolymeru alkylmetakrylát-alkylmetylmetakrylát ztuhl po 5 týdnech, zatímco neošetřený vzorek ztuhl po 10 dnech.

Příklad 3

Vícesložkové hnojivo NPK o velikosti granulí 2 až 6 mm bylo v granulačním žlabu kontinuálně postřikováno prostředkem podle vynálezu o následujícím složení:

8 % hmotn. směsi parafinu a mastných kyselin 12—22 C (hmotnostní poměr 1:1),

53 % hmotn. směsi etoxylovaného nonylfenolu a cetyltrimetylamoniumchloridu (hmotnostní poměr 3,5:1),

30 % hmotn. vodné disperze kopolymeru styren-alkylakrylát, a

9 % hmotn. izopropanolu.

Prostředek byl dávkován v množství 0,7 % hmotn. počítáno na hmotnost hnojiva NPK.

Výsledek zkoušek:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	49,7
postřik podle příkladu	22,3
postřik pouze směsí vodné disperze kopolymeru styren-alkylakrylátu a etoxylovaného nonylfenolu a cetyl-trimetyl-amoniumchloridu	41,3

Příklad 4

Modrá skalice získaná věžovým způsobem se v granulačním žlabu kontinuálně postřikávala 0,08 % hmotn. prostředku podle vynálezu, který obsahoval 67 % hmotn. lehkého minerálního oleje, 5 % hmotn. dioktysulfojantaranu sodného, 3 % hmotn. disperze kopolymeru styren-izopropylakrylát a 25 % hmotn. n-propanolu.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	105,3
postřik podle příkladu	26,5
postřik 0,08 % hmotn. přípravku obsahujícího 5 % hm. dioktysulfojantaranu sodného, 3 % hmotn. disperze kopolymeru styren-izopropylakrylát, zbytek voda	54,3
postřik 0,08 % hmotn. přípravku obsahujícího 5 % hm. dioktysulfojantaranu sodného, zbytek voda	74,9

Příklad 5

Bezvodý síran sodný se kontinuálně na pásu postřikával 0,15 % hmotn. prostředku podle vynálezu o složení 3,5 % hmotn. směsi mastných kyselin C_{14} — C_{22} , 87 % hmotn. vodného alkylbenzensulfonátu sodného a 9,5 % hmotn. disperze polyvinylacetátu.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	121,8

postřik podle příkladu	29,3
postřik 0,15 % hmotn. přípravku obsahujícího 87 % hmotn. vodného alkylbenzensulfonátu sodného, 9,5 % hmotn. disperze polyvinylacetátu, zbytek voda	62,3
postřik 0,15 % hmotn. přípravku obsahujícího 87 % hmotn. vodného alkylbenzensulfonátu sodného, zbytek voda	95,7

Příklad 6

Do granulačního talíře bylo nasypáno 5000 g vlhkého chloridu sodného a za míchání byl postřikán 0,12 % hmotn. prostředku podle vynálezu o složení 11 % hmotn. stearové kyseliny, 85 % hmotn. 40% vodného roztoku lineárního alkylbenzensulfonátu sodného a 4 % hmotn. disperze polyvinylacetátu. Po skončení postřiku byla směs 10 minut míchána.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	95,8
postřik podle příkladu	24,3
postřik 0,12 % hmotn. přípravku obsahujícího 85 % hmotn. 40% vodného roztoku lineárního alkylbenzensulfonátu sodného, zbytek voda	73,7
postřik 0,12 % hmotn. směsí 4% disperze polyvinylacetátu, 85 % hmotn. 40% roztoku lineárního alkylbenzensulfonátu, zbytek voda	38,5

Příklad 7

5000 g dinatriumfosfátu se na granulačním talíři za míchání postřikalo 0,15 % hmotn. prostředku podle vynálezu obsahujícího 12 % hm. masného alkoholu C_{14} — C_{18} , 21 % hmotn. vodného roztoku C_{12} — C_{16} alkylsulfátu sodného, 47 % hmotn. disperze polyvinylacetátu a 20 % hmotn. izopropanolu. Po skončení nástřiku se směs vedla fluidním ložem o teplotě 55 °C.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	190,9
postřik podle příkladu	65,4
postřik 0,15 % hmotn. směsí 21 % hmotn. roztoku C_{12} — C_{16} alkylsulfátu sodného, 47 % hmotn. disperze polyvinylacetátu a 32 % hmotn. vody	88,6
postřik 0,15 % hmotn. přípravkem obsahujícím 21 % hmotn. roztoku C_{12} — C_{16} alkylsulfátu sodného a 79 % hmotn. vody	140,3

Příklad 8

Práškovitá kyselina benzoová se v množství 2000 g za míchání na granulačním talíři postříkávala 0,09 % hmotn. prostředkem podle vynálezu o složení: parafinový olej 10 % hmotn., etoxylovaný mastný alkohol $C_{12}-C_{16}$ 75 % hmotn., disperze kopolymeru styren-methylmetakrylát 15 % hmotn. Po skončení nástřiku se směs míchala 10 minut.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	65,3
postřik podle příkladu	18,9
postřik 0,09 % hmotn. směsi 75 % hmotn. etoxylovaného mastného alkoholu $C_{12}-C_{16}$, 15 % hmotn. disperze kopoly- meru styren-methylmetakrylát a 10 % hmotn. vody	33,7
postřik 0,09 % hmotn. směsi obsahující 75 % hmotn. etoxy- lovaného mastného alkoholu $C_{12}-C_{16}$ a 25 % hmotn. vody	56,7

Příklad 9

Jemně krystalický síran nikelnatý v množství 5000 g se na granulačním talíři postříkával 0,10 % hmotn. prostředkem podle vynálezu o složení: 7 % hmotn. minerální olej, 28 % hmotn. vodný roztok dodecylsulfonanu sodného a 65 % hmotn. disperze kopolymeru vinylacetát-butylakrylát. Po skončení nástřiku se směs míchala 10 minut za profukování vzduchem o teplotě 60 až 65 °C.

Výsledky měření:

	Normálový tlak N potřebný na rozdružení vzorku
bez postřiku	120,1
postřik podle příkladu	36,4
postřik 0,1 % hmotn. příprav- ku obsahujícího 28 % hmotn. roztoku dodecylsulfonanu sod- ného, 65 % hmotn. disperze kopolymeru vinylacetátbutyl- akrylát a 7 % hmotn. vody	59,7
postřik 0,1 % hmotn. příprav- ku obsahujícího 28 % hmotn. roztoku dodecylsulfonanu sod- ného a 72 % hmotn. vody	73,9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek pro snížení spékavosti práškovitých, krystalických nebo granulovaných materiálů vyznačený tím, že obsahuje 2 až 70 % hmotn. alespoň jedné hydrofobní látky, 5 až 90 % hmotn. roztoku nejméně jednoho tenzidu, 3 až 65 % hmotn. disperze a/nebo emulze a/nebo suspenze organického polymeru a/nebo kopolymeru, popřípadě do 30 % hmotn. organického rozpouštědla na bázi jedno- nebo vícesytných alifatických alkoholů.

2. Prostředek pro snížení spékavosti podle bodu 1 vyznačený tím, že hydrofobní látkou je alifatický amin C_{12} až C_{18} , například oktadecylamin, triglycerid, mono-diglycerid mastných kyselin C_{10} až C_{24} , alifatická mastná kyselina C_{10} až C_{24} , například kyselina stearová, alifatický mastný alkohol C_{10} až C_{24} , minerální olej, parafinový olej a parafín.

3. Prostředek pro snížení spékavosti podle bodu 1 vyznačený tím, že denzidem je alkylbenzensulfonát sodný, například dedecylbenzensul-

fonan sodný, etoxylovaný alifatický mastný alkohol C_{10} až C_{24} , etoxylovaný alkylfenol, například nonylfenol, alkyltrimetylamoniumchlorid, například cetyltrimetylamoniumchlorid, dialkylsulfojantarán sodný, například dioktylsulfojantarán sodný, alifatický alkylsulfát sodný, například laurylsulfát sodný a etoxylovaný alifatický mastný alkohol C_{10} až C_{24} .

4. Prostředek pro snížení spékavosti podle bodu 1 vyznačený tím, že disperzí a/nebo suspenzí organického polymeru a/nebo kopolymeru je kopolymer vinylacetát — alkylmetakrylát, kopolymer alkylmetakrylát — alkylmethylmetakrylát, kopolymer styren-alkylakrylát, kopolymer styren-izopropylakrylát, kopolymer styren-methylmetakrylát a polyvinylacetát.

5. Prostředek pro snížení spékavosti podle bodu 1 vyznačený tím, že organickým rozpouštědlem na bázi jedno- nebo vícesytných alifatických alkoholů je 1,2-propylenglykol, n-propanol a izopropanol.