

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-786**
(22) Přihlášeno: **01.11.2010**
(40) Zveřejněno: **26.09.2012**
(Věstník č. 39/2012)
(47) Uděleno: **20.08.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **26.09.2012**
(Věstník č. 39/2012)

(11) Číslo dokumentu:

303 463

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C05G 5/00 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

GB 931148; JP 2009114322 A; EP 0706766 A2; GB 1017676.

(73) Majitel patentu:

Univerzita Pardubice, Pardubice, CZ

(72) Původce:

Kühn Jan Ing., Hradec Králové, CZ
Svoboda Ladislav Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ

(74) Zástupce:

RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, Praha 5,
15000

(54) Název vynálezu:

**Způsob provádění povrchové úpravy částic a
částice s povrchovou úpravou**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu provádění povrchové úpravy částic, při němž se připraví roztok derivátu celulózy vybraného ze skupiny zahrnující oxycelulózu, karboxymethylcelulózu, acetát celulózy a ethylcelulózu v rozpouštědle vybraném ze skupiny zahrnující vodu, aceton a ethanol, v poměru 1 až 30 hmotnostních dílů derivátu celulózy na 70 až 99 hmotnostních dílů rozpouštědla, popřípadě s přísádkou hydroxidu sodného, a výsledný roztok se nanese na částice za současného vysoušení částic proudem vzduchu. Řešení se dále týká částic obsahujících na povrchu vrstvu derivátu celulózy, s výhodou v množství 1 až 5 % hmotn., vztaheno na celkovou hmotnost částic s povrchovou úpravou.

CZ 303463 B6

Způsob provádění povrchové úpravy částic a částice s povrchovou úpravouOblast techniky

5

Vynález se týká způsobů provádění povrchové úpravy částic deriváty celulózy vybranými ze skupiny zahrnující oxycelulózu, karboxymethylcelulózu, acetát celulózy, průmyslovou ethylcelulózu, a částic s povrchovou úpravou, obsahujících na povrchu derivát celulózy.

10

Dosavadní stav techniky

Granulovaná pevná hnojiva jsou typem hnojiv, která se v zemědělství běžně používají. Granulovaná hnojiva lze povrchově upravovat například obalováním, čímž se zpravidla dosáhne pozvolného uvolňování živin z granule hnojiva, a také ochrany granule hnojiva proti rozkladu např. působením půdních bakterií. Další možností je využití samotného obalu jako živiny.

Obalování tedy přispívá k efektivnímu využití celého hnojivářského procesu snižuje spotřebu hnojiv na jednotku zemědělské plochy a chrání vodní zdroje před znečištěním. Dále může obalování granulí hnojiv přispívat k optimalizaci fyzikálních parametrů používaných hnojiv; k zadržování vláhy, ke snížení spékavosti, prašnosti a zvýšení bodové pevnosti granulí.

Dosud jsou pro obalování granulí hnojiv známy syntetické polymerní materiály: parafiny různých teplot tání (Koramo), PE-vosky typu Luwax a Poligen (BASF) a PE-AC (Allied Signal), vinylacetátové kopolymery typu LE (Leuna), montážní vosky typu Agrocet (Clariant), PVAC-disperze typu Duvilax (Duslo) atd. Tyto materiály se často kombinují i s anorganickými složkami (uhlíčitany, oxidy, fosfáty, křemeliny, sírany atd.) nebo se užívá také samotné síry. Nevýhodou těchto syntetických polymerních materiálů bývá vyšší cena a fakt, že často zanechávají v půdě obtížně rozložitelná rezidua. Je tedy třeba hledat ekonomicky i ekologicky výhodnější látky, které jsou zároveň plně biodegradabilní.

CN 101200399 popisuje využití směsí akrylátových pryskyřic s ethylcelulózou, inhibitory, plniv, plastifikátory atd. pro obalování hnojiv. Tento způsob je silně odlišný od předkládaného vynálezu nejen kvůli množství komponent, ale i způsobům aplikace a nižším stupňům biodegradability. Dalším specifickým použitím je dle literatury (L. Wu, M. Liu: Preparation and characterization of cellulose acetate-coated compound fertilizer with controlled-release and water retention, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 19 (2008), p. 785–792) použití acetátu celulózy v kombinaci s polyakrylamidy jako obalu majícího schopnost zadržovat vodu. Ani pokusy s nitrocelulózou kombinovanou s čínským dřevním olejem dle CN 1465552, cyklickými estery celulózy v kombinaci s jinými polymery (dle JP 2000351686 nebo JP 2000143379), či vícevrstvé obalování (dle KR 20000048742) nepřinášejí kýžený ekonomický a ekologický přínos srovnatelný s předkládaným řešením. U některých autorů jsou deriváty celulózy přidány přímo do roztoku, ze kterého se připravují směsná hnojiva (dle CN 101550032) s ne zcela jasným důvodem a u některých se používají např. ve směsi s ligninsulfátem jako specifická hnojiva pro určitý typ plodiny (dle CN 101445412). Dokumenty GB 1,017,676 a GB 931,148 popisují postup potahování kapalných nebo pevných částic v systému rozpouštědlo–nerozpouštědlo polymerem v kapalné formě, přičemž polymerem může být i ethylcelulóza či acetylcelulóza. Tento postup lze použít pouze pro částice, které nejsou rozpustné v žádné složce systému.

Obalování podle předkládaného vynálezu se týká zejména univerzálních hnojiv určených pro široké spektrum aplikací, a není tedy omezeno na specifický druh rostliny, složení hnojiva či podnebí.

V ČR se dosud průmyslová hnojiva s povrchovou úpravou vedoucí k pozvolnému uvolňování živin nevyrábějí, v zahraničí takové výroby již existují, nikoliv však pro povrchové obalené

deriváty celulózy používanými v předkládaném vynálezu. Výrobní granulovaných průmyslových hnojiv jsou vybaveny zařízeními, která lze pro výrobu granulovaných hnojiv obalených celulóзовými materiály využít, např. zařízení pro finální protispékavou povrchovou úpravu granulí.

- 5 Technická řešení vedoucí k nanášení tenkých vrstev na povrch částic různých tvarů a velikostí jsou v průmyslu známa a využívána; je možné využít nástřík v rotačním granulátoru (nebo sušárně), fluidní nanášení, namáčení (s přihlédnutím ke vhodnému rozpouštědлу), naprašování atd. Vhodnou techniku je nutné zvolit podle druhu používaných látek, a také jejich cenovým hladinám.

10

Podstata vynálezu

- 15 Předmětem předloženého vynálezu je způsob obalování částic, jehož podstata spočívá v tom, že se připraví roztok derivátu celulózy vybraného ze skupiny zahrnující oxycelulózu, karboxymethylcelulózu, acetát celulózy a ethylcelulózu v rozpouštědle vybraném ze skupiny zahrnující vodu, aceton a ethanol, popřípadě s přídavkem hydroxidu sodného, v poměru 1 až 30 hmotnostních dílů derivátu celulózy na 70 až 99 hmotnostních dílů rozpouštědla, popřípadě s přídavkem hydroxidu sodného, a výsledný roztok se nanese na částice za současného vysoušení částic proudem vzduchu.

20

Povrchová úprava se provádí za účelem zpomaleného uvolňování látek z částic, snížení spékavosti částic, zvýšení jejich pevnosti a omezení prašnosti.

- 25 Částice mohou být vybrány ze skupiny zahrnující granulovaná hnojiva, chemické výrobky ve formě granulí, pelet či tablet, farmaceutické výrobky ve formě granulí, pelet či tablet.

- 30 Nanesení výsledného roztoku na částice lze provést například tak, že granulované hnojivo nacházející se v rotujícím talířovém granulátoru či fluidním zařízení se pomocí trysky a tlakového vzduchu kontinuálně či v dávkách nanese, např. rozprašováním, přesně stanovené množství roztoku derivátu celulózy, jež závisí na požadované hmotnosti vytvářeného obalu. Současně jsou upravované částice intenzivně vysušeny proudem horkého vzduchu o teplotě cca 300 °C tak, aby nedošlo k rozmáčení a slepování částic. Získaný produkt se může dosušit v sušárně. Vysušený produkt se ponechá zchladnout na okolní teplotu a síťováním se případně oddělí požadovaná velikostní frakce. Nanášení roztoku obalového materiálu za současného odstraňování rozpouštědla z povrchu částic eliminuje pokles pevnosti částic vystavených účinku rozpouštědla, zejména vody.

35

- 40 Předmětem předloženého vynálezu jsou také povrchově upravené částice, obsahující na povrchu vrstvu derivátu celulózy vybraného ze skupiny zahrnující oxycelulózu, a karboxymethylcelulózu, přičemž s výhodou je hmotnostní podíl derivátu celulózy 1 až 5 % hmotn., vztaheno na celkovou hmotnost povrchově upravených částic. O balení částic, např. granulovaných hnojiv či tablet, pelet nebo granulí chemických substancí, deriváty celulózy dovolu je dosáhnout z pomaleného uvolňování živin z těchto částic do půdy, snížení spékavosti částic, zvýšení jejich pevnosti a omezení prašnosti, případně zvýšení zádrže vláhy.

45

- 50 V případě granulovaných hnojiv je další výhodou to, že jsou tyto námi použité deriváty celulózy snadno biodegradovatelné v půdě, takže aplikace jimi obalených hnojiv nezatěžuje životní prostředí. Předložený vynález tak přispívá k efektivnímu využití živin obsažených v hnojivech, snižuje jejich spotřebu a chrání vodní zdroje před znečištěním. Doposud jsou k přípravě obalovaných hnojiv s pozvolnou účinností používány poměrně drahé syntetické polymerní materiály zanechávající navíc v půdě obtížně rozložitelná rezidua. Hlavními přednostmi navrhovaného technického řešení jsou tak nižší výrobní náklady a biodegradabilita celulóзовých obalů. Nanášení vodného roztoku obalového materiálu za současného odstraňování vody z povrchu hnojiva eliminuje pokles pevnosti granulí vystavených účinku vody či jiného rozpouštědla. Předchozí

55

řešení založená na syntetických polymerních obalech byla ekonomicky nákladnější a ekologicky rizikovější.

5 K provádění postupu podle předloženého vynálezu lze využít i méně kvalitní produkty a odpady z výroby celulózy a jejích derivátů. Cena obalování tak může být velmi výrazně snížena ve srovnání s dosud známými materiály pro obalování částic.

10 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

15 Příprava roztoku karboxycelulózy pro obalování

Pro 1 kg roztoku potřebujeme: 40 g hydroxidu sodného (Lachema Neratovice), 250 g oxycelulózy Okcel H-L (alkoholová forma, Synthesia a.s., Pardubice), 710 g destilované vody. V kádince se 710 g destilované vody rozpustíme 40 g hydroxidu sodného za použití magnetické míchačky. Po dokonalém rozpuštění louhu za stálého míchání přidáváme po částech oxycelulózu. Rozpouštění urychlíme zahřátím roztoku na cca 40 °C. Celý proces rozpouštění trvá cca 4 hodiny a na konci získáme tmavý žlutohnědý roztok s velmi vysokou viskozitou. Takto vzniklý roztok dolijeme za stálého míchání destilovanou vodou na 1 kg, jelikož se při zahřívání část vody odpařila. Výsledný roztok je silně alkalický, louh sodný je do roztoku přidán kvůli podpoření rozpustnosti oxycelulózy.

Příklad 2

30 Příprava roztoku karboxymethylcelulózy pro obalování

Pro 1 kg roztoku potřebujeme: 50 g karboxymethylcelulózy Lovosa TS 20 (Lovochemie a.s., Lovosice), 950 g destilované vody.

35 V kádince se 950 g destilované vody rozpouštíme po částech Lovosu TS 20. Pracujeme za stálého míchání na magnetické míchačce při teplotě vody cca 40 °C z důvodu urychlení rozpouštění. Rozpouštění trvá cca 4 hodiny a na závěr vznikne bezbarvá až slabě opalescenční kapalina s vysokou viskozitou. Takto vzniklý roztok dolijeme za stálého míchání destilovanou vodou na 1 kg, jelikož se při zahřívání část vody odpařila.

40 Příklad 3

Příprava roztoku acetátu celulózy pro obalování

45 Pro 1 kg roztoku potřebujeme: 50 g acetátu celulózy středněviskózní (Fluka, Švýcarsko), 950 g acetonu (Lachema a.s., Neratovice). V kádince se 950 g acetonu rozpouštíme po částech acetát celulózy středněviskózní za intenzivního míchání magnetickou míchačkou, vše za normální teploty. Dokonalého rozpuštění dosáhneme za cca 5 hodin. Poté dolijeme odpařený aceton na 1 kg roztoku a takto připravený vysoce viskózní bezbarvý roztok uchováváme v dobře uzavřené nádobě, aby aceton netěkal.

Příklad 4

55 Příprava roztoku ethylcelulózy pro obalování

Pro 1 kg roztoku potřebujeme: 260 g ethylcelulózu Aqualonu N200 (Hercules, USA), 740 g ethanolu denaturovaného benzínem (Lachema a.s., Neratovice). V kádince se 740 g ethanolu denaturovaného benzínem rozpouštíme po částech Aqualon N200 za stálého míchání na magnetické míchačce při teplotě cca 40 °C. Při zahřívání ethanolu dbáme na bezpečnost a prevenci vzniku požáru. Roztok je dokonale rozpuštěn cca po 3 hodinách. Poté dolijeme odpařený ethanol na 1 kg roztoku a takto připravený vysoce viskózní slabě nažloutlý roztok uchováváme v dobře uzavřené nádobě, aby ethanol netékal.

Příklad 5

Nanášení roztoku derivátu celulózy na granulované hnojivo

Do rotačního talířového granulátoru se nasype 200 g granulí hnojiva typu NPK 15-15-15 a během rotace v bubnu granulátoru se na jejich povrch nanáší rozstříkem, pomocí tlakového vzduchu, celý objem roztoku (tj. 7,7 až 200 g) příslušného derivátu celulózy v cca 10% dávkách. Roztok je nutné nanášet tak pomalu, aby se uvnitř bubnu netvořily aglomeráty slepených granulí, což kontrolujeme vizuálně. Po nanesení každé dávky se, za stálé rotace, granule suší proudem horkého vzduchu o teplotě cca 300 °C směřovaného do protipohybu pádu granulí uvnitř bubnu až do dokonalého zaschnutí roztoku na povrchu jednotlivých granulí. V případě použití hořlavých roztoků je nutné dbát na bezpečnost při sušení. Tento postup se desetkrát opakuje až do nanesení celého objemu obalového roztoku. Za stálé rotace bubnu se v něm takto povrchově upravené granule nechají vychladnout tak, aby se s nimi dalo pohodlně manipulovat.

Příklad 6

U připravených vzorků tříložkového granulovaného hnojiva typu NPK obaleného celulóзовými deriváty byly provedeny zkoušky bodové pevnosti granulí, spékavosti a rychlosti rozpouštění ve vodném prostředí.

<i>Použitá obalovací látka v roztoku:</i>	<i>Hmotnost sušiny obalu na 200 g hnojiva:</i>	<i>Pevnost v tlaku (arit.průměr):</i>	<i>Pevnost v tlaku po spečení (arit.průměr):</i>	<i>Zpomalení rozpouštění (pro rozpuštění 50 % hnojiva arit.průměr):</i>	<i>Zpomalení rozpouštění po spečení (pro rozpuštění 50 % hnojiva arit.průměr):</i>
<i>Jednotka→</i>	<i>g</i>	<i>N</i>	<i>N</i>	<i>násobek</i>	<i>násobek</i>
-	0	52,42	32,80	1	1
Okcel H-L a.	4	118,22	60,57	3,2	2,9
Lovosa TS20	2	14,41	102,63	5,6	5,7
Acetát celulózy	8	94,91	0	22,3	22,3
Aqualon N200	4	80,34	14,73	4,9	4,9

Obaly vytvořené z těchto derivátů celulózy se svými vlastnostmi navzájem liší. V porovnání s neupraveným hnojivem všechny obalené produkty (podíl obalu na hmotnosti hnojiva se pohyboval v rozmezí 1 % až 4 % hmotn.) vykazují několikanásobně zpomalené uvolňování živin do vodného roztoku, obaly vytvořené z derivátů rozpouštěných v nevodných rozpouštědlech až dvojnásobně zvyšují pevnost granulí a výrazně snižují jejich spékavost, v případě acetátu až na nulovou hodnotu. Obecně lze říci, že obaly z použitých derivátů celulózy nerozpustných ve vodném prostředí vykazují lepší výsledky, nežli z použitých derivátů vodorozpustných.

Průmyslová využitelnost

5 Vynález je určen především pro použití při výrobě speciálních hnojiv pro malopěstitelský sektor. Potenciálně však může nalézt uplatnění i v dalších oblastech, kde se povrchové úpravy chemických a farmaceutických výrobků za účelem snížení rychlosti jejich rozpouštění provádějí.

10 Vynález se používá k povrchové úpravě granulovaných hnojiv některým z již vypracovaných a zavedených postupů vedoucích k nanášení tenké vrstvy kapalného materiálu na povrch částic hnojiva či jiného materiálu. Obvykle jím bývá rozprašování roztoku spojené se sušením. Vynález lze využít v případech, kdy je záměrem zpomalit rychlost rozpouštění upravovaných granulí, omezit jejich spékavost a prašnost, či zvýšit bodovou pevnost.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20 **1.** Způsob obalování částic, **v y z n a ě n ý t í m**, že se připraví roztok derivátu celulózy vybraného ze skupiny zahrnující oxycelulózu, karboxymethylcelulózu, acetát celulózy a ethylcelulózu v rozpouštědle vybraném ze skupiny zahrnující vodu, aceton a ethanol, v poměru 1 až 30 hmotnostních dílů derivátu celulózy na 70 až 99 hmotnostních dílů rozpouštědla, popřípadě s přídavkem hydroxidu sodného, a výsledný roztok se nanese na částice za současného vysoušení
25 částic proudem vzduchu.

2. Způsob podle nároku 1, kde částice jsou vybrány ze skupiny zahrnující granulovaná hnojiva, chemické výrobky ve formě granulí, pelet či tablet, farmaceutické výrobky ve formě granulí, pelet či tablet.

30

3. Částice s povrchovou úpravou, **v y z n a ě n é t í m**, že obsahují na povrchu vrstvu derivátu celulózy vybraného ze skupiny zahrnující oxycelulózu a karboxymethylcelulózu, přičemž s výhodou je hmotnostní podíl derivátu celulózy 1 až 5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost povrchově upravených částic.

35

4. Částice s povrchovou úpravou podle nároku 3, kde částice jsou vybrány ze skupiny zahrnující granulovaná hnojiva, chemické výrobky ve formě granulí, pelet či tablet, farmaceutické výrobky ve formě granulí, pelet či tablet.

40

Konec dokumentu

45