

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53096

129 1/01

~~Kl 16,6~~

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.VIII.1963 (P 102 440)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.III.1967

MKP ~~C-05b~~

B01g 2/30

UKD

Właściciel patentu: Chemische Fabrik Kalk G.m.b.H., Köln — Kalk
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób zapobiegania zbrylaniu się i higroskopijności substancji ziarnistych lub w postaci proszku przez powlekanie ich subtelnie rozdrobnionymi fosforanami

1 Wiadomo, że można szczególnie w przypadku substancji higroskopijnych, krystalicznych lub granulowanych względnie ich mieszanin, na przykład w przypadku azotanu amonu lub granulowanego nawozu — zapobiec zbrylaniu się poszczególnych cząstek w czasie składowania przez powlekanie cząsteczek tych substancji lub ich mieszanin możliwie silnie przyczepną warstwą subtelnie sproszkowanych, obojętnych ciał pudrujących takich jak na przykład ziemia okrzemkowa, mączka z wapienia, silnie zdyspergowany dwutlenek krzemu itp.

Przyczepność warstwy tych środków pudrujących do powierzchni poszczególnych cząstek krystalicznych lub granulowanych substancji względnie mieszanin substancji można zwiększyć przez rozpylanie na powierzchni substancji, względnie mieszanin substancji, które mają być pudrowane takich cieczy, jak na przykład ługów posulfitych, estrów kwasu poliglikolowego lub roztworów ciał powierzchniowo czynnych itp., lub też wprowadzanie tej cieczy do warstwy środka pudrującego.

W odniesieniu do nawozów okazało się, że dobrze jest środki pudrujące przed, albo w czasie procesu pudrowania nasycić roztworem higroskopijnych soli, aby uzyskać w ten sposób przyczepność warstwy środka pudrującego do powierzchni poszczególnych cząstek nawozów krystalicznych lub granulowanych.

2 Dalej jest rzeczą znaną, że krystaliczne lub bezpostaciowe proszki i mączki, które w czasie składowania mają skłonność do zbrylania się i zbijania w grudy, można utrzymać w stanie sypkim i suchym przez dodanie do nich silnie zdyspergowanego dwutlenku krzemu. Do tego celu nadaje się szczególnie dwutlenek krzemu, który wykazuje wielkość cząsteczek 0,004—0,02 μ i powierzchnię 175—400 m²/g. Ilość dodawanego SiO₂ w stosunku do traktowanego produktu wynosi zwykle 0,2—2,0% wagowych.

Krystaliczne i bezpostaciowe proszki i mączki, szczególnie jeśli mają znaleźć zastosowanie dla celów farmaceutycznych można mieszać zamiast z silnie zdyspergowanym dwutlenkiem krzemu, z bardzo subtelnie sproszkowanym węglanem wapnia. Wymienione ciała pudrujące są jednakże ciałami balastowymi, wykazującymi tylko nieznaczne działanie fizjologiczne lub też są substancjami fizjologicznie obojętnymi. Poszukiwano przeto innych substancji miało sproszkowanych, które nadawałyby się jako ciała pudrujące i posiadały fizjologicznie czynne składniki.

Wiadomo poza tym, że spiekaniu ziaren nawozu można zapobiec przez pokrywanie po dokładnym wysuszeniu drobnymi ilościami sproszkowanych, nie spiekających się substancji jak na przykład surowymi fosforanami, kredą, talkiem itp. Wymienione substancje sproszkowane uzyskuje się przez dokładne zmielenie produktów naturalnych na

proszek, który stanowią zwarte z sobą cząstki. W celu osiągnięcia równomiernego powleczenia proszkiem ziaren nawozu, konieczne jest mieszanie ziaren nawozowych z drobno zmielonymi produktami naturalnymi przez dłuższy czas przy znacznym nakładzie energii. Niedogodności tej można uniknąć przez zastosowanie sposobu według wynalazku.

Stwierdzono, że działanie fosforanu jako środka przeciwdziałającego zbrylaniu się substancji ziarnistych lub sproszkowanych zależy od wielkości cząsteczek tej soli, jak też od stosunku molowego P_2O_5 do metalu zawartego w fosforanie.

Według wynalazku substancje ziarniste lub sproszkowane traktuje się subtelnie rozdrobnionym fosforanem, przeważnie występującym w postaci ortofosforanu o ciężarze nasypowym 5–350 najlepiej 8–80 g na litr i zawierającym cząsteczki o wymiarach 0,005–0,02 μ , skupiające się w aglomeraty o wymiarach mniejszych od 0,3 μ , który otrzymuje się w strumieniu gorącego gazu przez rozpylanie mieszanin kwasu ortofosforowego oraz soli, zawierających jako kation pierwiastek drugiej grupy układu okresowego lub glin albo ich mieszaniny, a jako anion resztę silnego lotnego kwasu, w stosunku molowym $MeO:P_2O_5$ względnie $Me_2O_3:P_2O_5$ od 0,6–3,5.

W celu otrzymania subtelnie sproszkowanych fosforanów miesza się kwas fosforowy i sole w odpowiednim stosunku ilościowym tak, aby powstał przeźroczysty roztwór lub pasta, po czym mieszaninę tę rozpyla się w strumieniu nieoczyszczonego gazu generatorowego, ogrzanego do temperatury 190–450°C.

Otrzymuje się sproszkowane fosforany o ciężarze nasypowym od 5–350 g/l, zwłaszcza 8–80 g/l. Przeciętna wielkość cząstek pierwotnych tych subtelnie sproszkowanych fosforanów wynosi poniżej 0,03 μ . Te cząstki pierwotne mogą się także łączyć ze sobą w luźne i porowate zespoły (struktura wtórna). Struktura wtórna powstaje w następujący sposób.

Podczas rozpylania mieszaniny kwasu fosforowego i soli, zawierającej jako kation dwuwartościowy metal lub glin, a jako anion mocny, lotny kwas zachodzi między nimi reakcja, podczas której tworzy się fosforan kationu zastosowanej soli, przy czym anion tej soli przeprowadza się w kwas. W czasie tej reakcji powstały lotny kwas wyparuje samorzutnie i specznie utworzone fosforany tak, że mają one luźną strukturę i dużą powierzchnię (struktura wtórna).

Wtórna wielkość i kształt tych cząsteczek zależy głównie od składu chemicznego fosforanów, a więc i od użytych do ich otrzymania substancji wyjściowych, a także od warunków w jakich je otrzymano, jak na przykład temperatura rozpylania, prędkość strumienia gorącego gazu, oraz od tego, czy rozpylane substancje wyjściowe stosuje się w postaci roztworu, czy pasty.

I tak cząsteczki pierwotne fosforanu trójwapniowego o wielkości około 0,01 μ , otrzymanego z kwasu fosforowego i azotanu wapnia, tworzą luźne porowate, kuliste aglomeraty o średnicy 0,05–3,0 μ lub podłużne twory o długości około 3,0 μ , zbu-

dowane na podobieństwo sznura pereł. Z produktów otrzymanych z chlorku wapniowego i kwasu fosforowego i następnie rozpylonych, tworzą się fosforany o wielkości cząstek pierwotnych około 0,01 μ , które łączą się w porowate aglomeraty w kształcie sztabek lub sznura o długości 1–5 μ .

Otrzymanie subtelnie sproszkowanych fosforanów nie musi być przeprowadzane jedynie na drodze rozpylania. Fosforany te można wytwarzać także innymi znanymi sposobami, przy czym jedynym warunkiem, który musi być zachowany jest to, ażeby stosunek molowy $MeO:P_2O_5$ względnie $Me_2O_3:P_2O_5$ wynosił 0,6–3,5, a wielkość cząstek pierwotnych była mniejsza od 0,03 μ .

Stwierdzono, że przez wprowadzenie do substancji higroskopijnych i wykazujących skłonności do zbrylania się sproszkowanych fosforanów o wyżej wymienionych właściwościach, zapobiega bardziej skutecznie niż dotychczas zbrylaniu się tych substancji. Wystarczy przy tym dodatek 0,1–5,0% wagowych fosforanów. Jako substancje, nadające się do traktowania sproszkowanym fosforanem można wymienić np. granulowane lub krystaliczne nawozy, jak azotan amonu lub inne sole nieorganiczne lub organiczne. W przypadku nawozów stosowanie fosforanów powoduje jeszcze tę korzyść, że środek przeciwdziałający zbrylaniu nie stanowi substancji balastowej, lecz sam wykazuje właściwości nawozowe.

Także i ziarna zbożowe, szczególnie ziarno zbożowe składowane jako zboże siewne można przez mieszanie z subtelnie sproszkowanymi fosforanami utrzymać przez długi okres czasu składowanie w stanie całkowicie suchym i nadającym się do łatwego wysiewania. Tego rodzaju mieszaniny winny zawierać około 0,1–3,0% wagowych subtelnie sproszkowanych fosforanów. Obecność subtelnie sproszkowanych fosforanów nie wpływa ujemnie na zdolność kiełkowania ziaren zbożowych.

Subtelnie sproszkowane fosforany można, przed zmieszaniami ze składnikami ziarnistymi lub w postaci proszku, jak np. ze zbożem lub nawozami, uprzednio wymieszać lub zaimpregnować ciałami czynnymi, jak na przykład pierwiastkami śladowymi, fungicydami, herbicydami itp. Te ciała czynne w postaci roztworu lub zawiesiny można nanieść na subtelnie rozdrobnione fosforany przez natryskiwanie. W tym celu fosforany wprowadza się w ruch wirowy w cyklonie. Można jednak także wprowadzić subtelnie sproszkowane fosforany do roztworu lub zawiesiny tych ciał czynnych. Z otrzymanych tym sposobem mieszanin, fazę ciekną odparowuje się. W czasie otrzymywania subtelnie sproszkowanych fosforanów można także wprowadzić do nich pierwiastki śladowe.

Sposobem według wynalazku można traktować azotan amonu przeznaczony nie tylko do celów nawozowych, ale również do otrzymywania środków wybuchowych. Także bezpostaciowe i krystaliczne proszki względnie mączki, jak na przykład kwiat siarczany, mąka (zbożowa), sól kuchenna itp., które się w czasie składowania łatwo skawalają, można przez zmieszanie z subtelnie sproszkowanymi fosforanami utrzymać w stanie sypkim i suchym.

Mieszaniny, złożone ze składników ziarnistych lub w postaci proszku oraz zawierające 0,1—5% wagowych subtelnie sproszkowanych fosforanów są łatwe do obróbki, dzięki temu, że są sypkie i łatwe do dawkowania. Subtelnie sproszkowane fosforany można stosować również jako dodatek do tabletek, ponieważ w czasie procesu tabletkowania działają one jako doskonałe substancje poślizgowe. Zastosowanie tych fosforanów przy sporządzaniu tabletek dla celów farmaceutycznych ma tę korzyść, że nie budzi ono pod względem fizjologicznym żadnych zastrzeżeń.

Przy zastosowaniu subtelnie sproszkowanych fosforanów wapnia można tym sposobem wprowadzić do organizmów, ludzkiego i zwierzęcego, cenne składniki budulcowe w dobrze resorbującej się postaci. Także i w tym przypadku można subtelnie sproszkowane fosforany nasycić uprzednio ciałami czynnymi lub zmieszać z nimi, a następnie dopiero traktować nimi składniki ziarniste lub w postaci proszku.

Subtelnie sproszkowane fosforany można także użyć jako nośniki dla ciał czynnych w postaci sproszkowanej. Najlepiej rozpylić te ciała czynne, znajdujące się w postaci roztworu zawiesiny lub w stanie stopionym na wprawiony w ruch wirowy subtelnie sproszkowany fosforan, a z uzyskanej mieszaniny odparować rozpuszczalnik zawarty w roztworze lub zawieszynie. Korzystnie jest, gdy sporządzone w ten sposób zawiesiny zawierają ciała czynne w postaci sproszkowanej i ponad 20% wagowych subtelnie sproszkowanego fosforanu jako nośnika. Mieszaniny te mają podobne własności fizyczne co same subtelnie sproszkowane fosforany, w związku z czym są łatwe do dawkowania i tabletkowania.

Mieszaniny substancji czynnych, zawierające co najmniej 20% wagowych sproszkowanych fosforanów można mieszać również z różnymi substancjami ziarnistymi lub w postaci proszku, przy czym również otrzymuje się produkt łatwy do dawkowania, dający się bardzo dobrze tabletkować.

W ten sposób można przerobić na tabletki preparaty farmaceutyczne i inne ciała czynne, przy czym co najmniej część wypełniacza tych tabletek zawiera istotne składniki odżywcze, potrzebne do budowy organizmów ludzkich, zwierzęcych i roślinnych w postaci dającej się zresorbować.

Przykład I. 98 części wagowych kwiatu siarczanego zmieszano z 2 częściami wagowymi subtelnie sproszkowanego fosforanu. Do otrzymania fosforanu użyto przezroczystego roztworu, zawierającego azotan wapnia i kwas fosforowy w takich ilościach, że stosunek molowy $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ w tych roztworach wynosił 1,0 : 0,5. Roztwór ten rozpylano w strumieniu gazu, podgrzewanego do temperatury 380°C. Wielkość cząstek pierwotnych uzyskanego, jako produkt końcowy subtelnie sproszkowanego fosforanu wynosiła przeciętnie 0,01 μ . Te cząstki pierwotne zbily się razem w luźne porowate kuliste aglomeraty o średnicy około 0,1 μ . Ciężar nasypowy tego produktu wynosił 8 g/l.

Mieszanina sproszkowanych fosforanów i kwiatu siarczanego pozostała nawet po półrocznym okresie czasu składowania zupełnie sypka.

Przykład II. 98 części wagowych azotanu amonu zmieszano z 2 częściami wagowymi subtelnie sproszkowanego fosforanu otrzymanego według przykładu I. Otrzymana mieszanina pozostała nawet po półrocznym składowaniu na powietrzu sucha i pylista (nadająca się do rozpylania).

Przykład III. 99,75 części wagowych nawozu wieloskładnikowego, zawierającego 13% azotu, 13% P_2O_5 i 21% K_2O zmieszano z 0,25% wagowymi subtelnie sproszkowanego fosforanu, otrzymanego według przykładu I.

Przydatność do rozsiewu tej mieszaniny była nawet po półrocznym czasie składowania — w warunkach, stosowanych zwykle przy nawozach — bardzo dobra.

Przykład IV. 97 części wagowych żyta siewnego zmieszano z 3 częściami wagowymi subtelnie sproszkowanego fosforanu, otrzymanego według przykładu I. Subtelnie sproszkowany fosforan przylegał bardzo silnie do ziaren zboża, które nawet po półrocznym okresie składowania zachowało swoją sypkość.

Przykład V. 99 części wagowych soli kuchennej miesza się z jedną częścią wagową drobnocząsteczkowego fosforanu. Do wytworzenia fosforanu stosuje się klarowny roztwór, zawierający azotan glinu i kwas fosforowy, w takich ilościach, że stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ wynosi 1 : 1. Roztwór ten rozpryskuje się w strumieniu gazu rozgrzanego do temperatury 400°C. Wielkość cząstek pierwotnych powstającego jako produkt końcowy, drobnodziarnistego fosforanu wynosi przeciętnie 0,01 μ . Te cząstki pierwotne łączą się w luźne, porowate, o kształcie kuli aglomeraty o średnicy około 0,2 μ . Ciężar nasypowy tego produktu wynosi 327 g/l.

Mieszanina z tego drobnocząsteczkowego fosforanu i soli kuchennej pozostaje również po półrocznym czasie całkowicie sypka.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania zbrylaniu się i higroskopijności substancji ziarnistych lub w postaci proszku przez powlekanie ich subtelnie rozdrobnionymi, trudno rozpuszczalnymi w wodzie fosforanami, **znamienny tym**, że do powlekania stosuje się co najmniej 0,1% wagowych fosforanów, przeważnie w postaci ortofosforanów, o ciężarze nasypowym 5—350 g/l, zwłaszcza 8—80 g/l i zawierających cząsteczki o wymiarach 0,005—0,02 μ , które skupiają się w aglomeraty o wymiarach 0,05—3,0 μ , względnie 1,0—5,0 μ , przy czym fosforany te otrzymuje się przez rozpylanie w strumieniu gorącego gazu mieszaniny kwasu orto-fosforowego i soli, zawierających jako kation pierwiastek drugiej grupy układu okresowego lub glin, a jako anion — resztę silnego lotnego kwasu, w stosunku molowym $\text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$ lub $\text{Me}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ od 0,6—3,5.

7

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do substancji ziarnistych lub w postaci proszku dodaje się 0,1—5,0% wagowych subtelnie sproszkowanych fosforanów.

8

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do substancji ziarnistych dodaje się mieszaninę w postaci proszku, składającą się z ciał czynnych oraz z co najmniej 20% wagowych subtelnie sproszkowanych fosforanów jako nośnika.

5