



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83144 (13) C2
(51) МПК (2006)
C07C 273/14 (2006.01)
C05C 9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЧАСТИНОК СЕЧОВИНИ

1

(21) а200700935
(22) 02.06.2005
(86) РСТ/NO2005/000180, 02.06.2005
(31) 20042770
(32) 30.06.2004
(33) NO
(46) 10.06.2008, Бюл.№ 11, 2008 р.
(72) ВАН БЕЛЗЕН РУД, ВАНМАРКЕ ЛЮК
(73) ЯРА ІНТЕРНЕТІОНЛ АСА
(56) US 4 587 358 А, 03.05.1986
US 5 032 164 А, 16.07.1991
WO 0220471 А2, 14.03.2002
US 3 353 949 А, 21.11.1967
US 3 740 346 А, 19.06.1973
US 4 283 423 А, 11.08.1981
US 4 063 919 А, 20.12.1977
(57) 1. Спосіб одержання частинок сечовини, який включає додавання домішки до розплавленої сечовини, який відрізняється тим, що до сечовини додають щонайменше один вуглевод.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що до розплавленої сечовини додатково додають полівінілову сполуку.
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що вуглевод, який додають, вибирають з моносахариду, дисахариду, олігосахариду, полісахариду або їх суміші.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що додають не більше, ніж 5 мас. % вуглеводу, у розрахунку на кількість сечовини.

2

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що додають 0,02-2 мас. % вуглеводу, у розрахунку на кількість сечовини.
6. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що додають полівінілову сполуку загальної формули $(\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{Y})_n$, де $n = 4-10000$ і X і Y незалежно один від одного вибирають з групи, що складається з атома водню і полярної органічної групи.
7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, полярну органічну групу вибирають з групи карбонової кислоти, складноефірної групи, гідроксильної групи, аміної групи або амідної групи.
8. Спосіб за п. 6 або 7, який відрізняється тим, що X являє собою атом водню, а Y в основному складається з гідроксильної групи.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 6-8, який відрізняється тим, що щонайменше 70 %, переважно 80 %, Y складається з гідроксильної групи.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 2-9, який відрізняється тим, що додають водний розчин полівінілової сполуки, що має концентрацію від 0,01 до 1 мас. %, у розрахунку на кількість сечовини.
11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що водний розчин полівінілової сполуки має концентрацію від 0,05 до 0,5 мас. %, у розрахунку на кількість сечовини.
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який відрізняється тим, що вуглевод додають у сечовину у вигляді твердої речовини або перед додаванням у сечовину розчиняють у розчиннику або у водному розчині полівінілової сполуки, або у розчині сечовини.

Винахід стосується способу підвищення міцності на роздавлювання та зниження пилоутворення і тенденції частинок сечовини до спікання (утворення грудок) шляхом додавання органічної сполуки до сечовини.

Загальновідомо, що частинки сечовини піддаються роздавлюванню під час виробництва, зберігання і транспортування. Аж до 25мас.% частинок сечовини можуть бути зруйновані, якщо добриво на основі сечовини переміщують у бункер для

зберігання або на судно для зберігання при відносно високій температурі, наприклад, більше ніж 40°C. Навіть якщо частинки сечовини по суті майже не поглинають ніякої вологи і практично є нечутливими до спікання, висока частка (у відсотковому відношенні) роздавлених частинок дійсно приводить до проблем утворення пилу з сильною тенденцією до спікання.

Також відомо, що ряд хімічних композицій може бути використаний як домішки для підвищення

(13) C2

(11) 83144

(19) UA

міцності на роздавлювання, для зниження тенденції до спікання і для підвищення вологонепроникності. Як домішки, що поліпшують міцність на роздавлювання, застосовують формальдегід, гексаметилентетрамін і продукти конденсації формальдегіду/сечовини, у той час як для зниження тенденції до спікання використовують комбінацію полі(вінілацетат)/поверхнево-активна речовина [патент US № 4812158].

У [міжнародній заявці WO 00/66515] описується модифікований (доведений до необхідної кондиції) продукт на основі добрива, який включає в себе добриво, що містить сечовину, і модифікуючу кількість модифікатора (реагенту, що доводить до необхідної кондиції), одержаного з молочної кислоти. Модифікатор переважно включають при концентрації від приблизно 0,1% за масою до приблизно 5% за масою. Модифікатор переважно являє собою молочну кислоту, лактид і/або полілактид. Створено спосіб модифікування добрива, що включає стадію змішування добрива, що містить сечовину, і модифікатора при температурі від приблизно 135°C до приблизно 145°C.

Всі ці домішки або повинні бути додані у відносно великих кількостях, або токсичні характеристики роблять їх застосування складним. Крім того, використання поверхнево-активного інгредієнта, як, наприклад, у комбінації полівінілацетат/поверхнево-активна речовина, приводить до підвищеного піноутворення при використанні сечовини у промислових застосуваннях, таких як виробництво смол, у той час як похідні формальдегіду є непридатними у випадку виробництва меламіну. Існує також більш важлива відмінність відносно використання домішок. Як похідні формальдегіду, так і композиції відповідно до даного винаходу домішують до розпавленої сечовини. Комбінацію полі(вінілацетат)/поверхнево-активна речовина, однак, розпорошують на попередньо сформовані частинки.

У [заявці GB-A-1217106] описується спосіб зниження спікання шляхом використання як домішки, що запобігає спіканню, полівінілового спирту, який має високу молекулярну масу. Більш конкретно, відповідно до цього способу водний розчин домішки домішують до водного розчину сечовини. Переважно домішують домішку у кількості від 0,005 до 5мас.%, у розрахунку на масу сечовини. Концентрація водного розчину сечовини у вихідній стадії становить 80% відповідно до даного прикладу; після домішування розчину домішки при підвищеній температурі виникає концентрація аж до 95%, після чого сечовині дають кристалізуватися шляхом охолодження.

У [міжнародній заявці WO 02/20471] розкривається спосіб, в якому комбінацію полівінілової сполуки і неорганічних солей змішують з розпавленою сечовиною. Як міцність на роздавлювання, так і міцність на удар одержаного гранульованого матеріалу, як виявилось, були збільшені у порівнянні з необробленою сечовиною. Крім того, було виявлено, що здатність сечовини піддаватися стисканню була істотно знижена. Останнє спостереження може бути великою перевагою, оскільки гранульована сечовина буде менше піддаватися деформа-

ції при зберіганні. Однак введення у сечовину неорганічних солей, таких як сульфат алюмінію, приводить до сильного зниження рН при розчиненні сечовини у воді. Це може бути серйозним недоліком при використанні сечовини для технологічних застосувань, таких як виробництво смол.

[Міжнародна заявка РСТ/ЕРО3/11070] стосується способу підвищення міцності на роздавлювання, міцності на удар і здатності не піддаватися стисканню гранул сечовини шляхом додавання сполуки у розпавлену сечовину, де згадана сполука містить як полівінілову сполуку, так і органічну молекулу, яка складається з 1-10 атомів вуглецю і 1-10 полярних органічних груп. Полівінілову сполуку переважно комбінують з пентаеритритом. У деяких аспектах було б цікаво знайти як альтернативу вже відомим домішкам інші домішки для сечовини, особливо домішки, які могли б знизити тенденцію до спікання частинок сечовини.

Отже, завдання винаходу полягає у тому, щоб створити спосіб, за допомогою якого одержують сечовину, що має підвищену міцність на роздавлювання, а також знижене пілоутворення і низьку тенденцію до спікання, і за допомогою якого долають згадані вище недоліки.

Також завдання полягає у тому, щоб знайти альтернативні домішки до вже існуючих домішок сечовини.

Іншим завданням є створення домішки, що має низьку токсичність.

Було виявлено, що додавання композиції, яка містить органічну молекулу вуглеводного типу, таку як моносахарид, дисахарид, олігосахарид, полісахарид або їх суміш, до розпавленої сечовини приводить до поліпшення як відносно твердості, так і відносно тенденції до спікання утворених частинок сечовини.

В іншому варіанті здійснення композиція, що містить як вуглевод, так і полівінілову сполуку, дає аналогічне поліпшення. Органічні компоненти можуть бути додані у розпавлену сечовину або окремо, або разом з водним розчином полівінілової сполуки. Відповідно до переважного варіанту здійснення, загальна кількість вуглеводів, що додається, становить не більше, ніж 5% за масою, розраховуючи на загальну кількість сечовини. Дана заявка стосується однорідної (гомогенної) суміші сечовини, щонайменше одного вуглеводу і необов'язково полівінілової сполуки, що дає у результаті підвищену твердість композиції у порівнянні з необробленою сечовиною. Переважно полівінілова сполука являє собою полівініловий спирт, у той час як вуглевод може бути моно-, ди-, оліго- або полісахаридом, або їх сумішшю. Переважні вуглеводи являють собою декстрозу, фруктозу, сукрозу, маїсовий крохмаль, картопляний крохмаль, лактозу, мальтозу, гуарову і ксантанову смолу.

Даний винахід у своєму найширшому об'ємі буде включати в себе спосіб підвищення міцності на роздавлювання і зниження пілоутворення і тенденції до спікання частинок сечовини шляхом введення органічної сполуки у розпавлену сечовину, де у сечовину додають щонайменше один вуглевод і необов'язково полівінілову сполуку. Ву-

глевод, що додають, являє собою моносахарид, дисахарид, олігосахарид, полісахарид або їх суміш. Додають якнайбільше 5 мас. % вуглеводу, у розрахунку на кількість сечовини. Переважно додають 0,02-2 мас. % вуглеводу, у розрахунку на кількість сечовини. Додають полівінілову сполуку загальної формули $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n$, де $n=4-10000$, і X і Y незалежно один від одного вибирають з групи, що складається з атома водню і полярної органічної групи. Полярну органічну групу переважно вибирають з групи карбонової кислоти, складноефірної групи, гідроксильної групи, аміної групи або амідної групи. X переважно являє собою атом водню, і Y переважно в основному складається з гідроксильної групи. Щонайменше 70%, переважно щонайменше 80% Y складається з гідроксильної групи. Додають водний розчин полівінілової сполуки, що має концентрацію від 0,01 до 1 мас.%, у розрахунку на кількість сечовини. Переважно використовують водний розчин полівінілової сполуки, що має концентрацію від 0,05 до 0,5 мас.%, у розрахунку на кількість сечовини. Вуглевод може бути доданий у сечовину у вигляді твердої речовини, або перед додаванням у сечовину розчинений у розчиннику або у водному розчині полівінілової сполуки, або у розчині сечовини.

Винахід також стосується композиції, що використовується у способі, описаному вище, як домішка до сечовини.

Даний винахід додатково описується і пояснюється у наведених нижче експериментах.

Щоб продемонструвати ефект винаходу, був виконаний ряд експериментів з використанням способів, які є характерними для одержання і для тестування якості одержаних частинок сечовини.

Частинки сечовини одержували змішуванням домішки, яка знаходиться у вигляді твердої речовини, в'язкої рідини або водного розчину (що має концентрації, зазначені в експериментах), з розплавленою сечовиною, що складається з більш ніж 96 мас. % сечовини і менш ніж 4 мас. % води. Після цього розплавлену сечовину переробляли у (макро)частинки у процесі гранулювання. Частинки збирали і тримали у герметичній пляшці доти, доки не були проведені дослідження.

Міцність на роздавлювання визначали, піддаючи окремі частинки сечовини довжиною 3,15 мм вимірній силі, що прикладається за допомогою металевого плунжера. Силу, при якій частинка руйнується, приймали за ступінь міцності. Наведено дані щодо середньої міцності 20 частинок.

Індекс спікливості вимірювали за наступною методикою: Деяку кількість частинок піддавали впливу тиску при 143 кгс (2 бара, прикладені до поверхні площею 69,96 см²) протягом 24 годин при 27°C. Потім шматок матеріалу виймали і руйнували, зусилля (кількість сили (кгс)), необхідне для цього, приймали за критерій для тенденції до спікання.

Пилоутворення у продуктах вимірювали за наступною методикою: Чисте повітря продували через скляний фонтануючий шар (85 мм у діаметрі), заповнений 400 г частинок сечовини, протягом 2 хвилин при швидкості потоку 25 Нм³/год. Пилоут-

ворення являє собою втрату маси продукту після обробки повітрям у фонтануючому шарі.

Виходячи з дослідів, міцність на роздавлювання повинна бути більше 3 кгс, тенденція до спікання повинна бути менше 75, і пилоутворення повинне бути менше приблизно 500 мг/кг.

Експеримент 1

Різні вуглеводи додавали у розплавлену сечовину і переробляли у (макро)частинки (гранули) так, як описано вище. Сечовину з доданими вуглеводами порівнювали із сечовиною без домішки і зі стандартним продуктом з сечовиноформальдегідним модифікатором, UF80 (від Dupont, суміш сечовина/формальдегід/вода у співвідношенні 23/57/20).

У таблиці 1 показані міцність на роздавлювання, пилоутворення та індекс спікливості для сечовини без домішок, з сечовиноформальдегідним модифікатором і з різними вуглеводами.

| Додаток | Міцність на роздавлювання (кгс) | Пилоутворення (мг/кг) | Індекс спікливості |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------|
| Без домішок | 1,5 | 800 | 205 |
| 1 мас. % UF80 | 3,6 | 400 | 30 |
| 0,4 мас. % декстрози | 3,3 | 150 | 63 |
| 0,4 мас. % фруктози | 3,7 | 325 | 53 |
| 0,8 мас. % сахарози | 3,9 | 600 | 75 |

| | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|
| 0,6 мас. % крохмалю (маїс) | 3,6 | 650 | 91 |
| 0,4 мас. % крохмалю (картопля) | 2,4 | 400 | 120 |
| 0,6 мас. % крохмалю (картопля) | 2,0 | 375 | 135 |

Цей експеримент показує, що як твердість, так і тенденція до спікання істотно змінилися у кращу сторону при додаванні вуглеводів. Якість може бути такою ж хорошою або навіть ще кращою, ніж якість продукту, обробленого формальдегідом, особливо у відношенні пилоутворення.

Експеримент 2

Водний розчин полівінілового спирту (12% полівініловий спирт (PVA) зі ступенем гідролізу >80%) одержували від Holland Novochem у Нідерландах. Вуглевод змішували з водним розчином полівінілового спирту і одержаний водний розчин вуглеводу і полівінілового спирту додавали до розплавленої сечовини, де розплав потім переробляли у (макро)частинки (гранули). Додані вуглеводи являли собою фруктозу і HFS42, які є звичайно доступним сиропом, що містить 71 мас. % сухої речовини і 29 мас. % води, де суха речовина містить 42 мас. % фруктози, 53 мас. % декстрози, 2,5 мас. % мальтози, 1 мас. % малотріози і 1,5 мас. % полісахаридів. Комбінації вуглеводу і полівінілового спирту порівнювали із сечовиною без домішок і зі стандартним продуктом з сечовиноформальдегідним модифікатором, UF80.

У таблиці 2 показані міцність на роздавлювання, пилоутворення та індекс спікливості для сечовини без домішок, з сечовиноформальдегідним модифікатором і з різними комбінаціями вуглеводу і полівінілового спирту.

| Таблиця 2 | | | |
|--|---------------------------------|-----------------------|--------------------|
| Домішка | Міцність на роздавлювання (кгс) | Пилоутворення (мг/кг) | Індекс спіклівості |
| Без домішок | 1,5 | 800 | 205 |
| 1 мас. % UF80 | 3,6 | 400 | 30 |
| 0,1 мас. % розчину PVA + 0,2 мас. % фруктози | 3,5 | 25 | 0 |
| 0,1 мас. % розчину PVA + 0,2 мас. % HFS42 | 2,5 | 225 | 166 |
| 0,1 мас. % розчину PVA + 0,4 мас. % HFS42 | 3,8 | 125 | 44 |

Цей експеримент демонструє, що додавання комбінації полівінілового спирту і вуглеводу у розплавлену сечовину дає у результаті частинки сечовини з підвищеною міцністю на роздавлювання, низькою тенденцією до спікання і низьким пилоутворенням.

Експеримент 3

Водний розчин полівінілового спирту (12% полівініловий спирт (PVA) зі ступенем гідролізу >80%) одержували від Holland Novochem у Нідерландах. Вуглевод домішували до водного розчину полівінілового спирту і одержаний водний розчин вуглеводу і полівінілового спирту додавали до розплавленої сечовини, де розплав потім переробляли у (макро)частинки (гранули). Додані вуглеводи являли собою фруктозу і HFS42. Комбінації вуглеводу і полівінілового спирту порівнювали із сечовиною без домішок і зі стандартним продуктом, що містить сечовину-формальдегід, UF80. У цьому експерименті концентрація розплавленої сечовини становила більш ніж 99 мас.мас. % сечовини і менш ніж 1 мас.мас. % води.

У таблиці 3 показані міцність на роздавлювання, пилоутворення та індекс спіклівості для сечовини без домішок, з сечовиноформальдегідним модифікатором із різними комбінаціями вуглеводів і полівінілового спирту.

| Таблиця 3 | | | |
|--|---------------------------------|-----------------------|--------------------|
| Домішка | Міцність на роздавлювання (кгс) | Пилоутворення (мг/кг) | Індекс спіклівості |
| Без домішок | 1,5 | 800 | 205 |
| 1 мас. % UF80 | 3,6 | 400 | 30 |
| 0,1 мас. % розчину PVA + 0,4 мас. % HFS42 | 4,0 | 125 | 61 |
| 0,15 мас. % розчину PVA + 0,3 мас. % HFS42 | 3,8 | 25 | 28 |
| 0,075 мас. % розчину PVA + 0,15 мас. % HFS42 | 4,7 | 50 | 0 |
| 0,075 мас. % розчину PVA + 0,075 мас. % фруктози | 2,8 | 75 | 28 |

Цей експеримент демонструє, що додавання комбінації полівінілового спирту і вуглеводу у розплавлену сечовину дає у результаті частинки сечовини з підвищеною міцністю на роздавлювання, низьким пилоутворенням і низькою тенденцією до спікання, коли для переробки у (макро)частинки (гранули) використовують майже чисту розплавлену сечовину.

Даний винахід показує, що можливо підвищити міцність на роздавлювання, знизити пилоутворення і тенденцію до спікання частинок сечовини шляхом додавання щонайменше одного вуглеводу, з полівініловою сполукою або без неї, до розплавленої сечовини перед переробкою у (макро)частинки (гранули). Розплавлена сечовина, одержана способом відповідно до даного винаходу, може бути перероблена у (макро)частинки (гранули) всіма звичайними способами виготовлення (макро)частинок. Для деяких способів виготовлення (макро)частинок, наприклад, для процесів гранулювання у псевдозрізженому шарі, можливо мати більш високу температуру гранулювання у порівнянні з гранулюванням сечовини без домішки або зі звичайно використовуваними домішками.

Домішки відповідно до даного винаходу можуть бути легко додані до розплавленої сечовини і не потребують попереднього формування частинок. Вуглеводи можуть бути додані до розплавленої сечовини у вигляді твердих речовин, вони можуть бути розчинені у розчиннику або у водному розчині полівінілової сполуки або у розчині сечовини перед додаванням до розплавленої сечовини. Необхідні кількості домішок відповідно до даного винаходу нижчі, ніж кількості більшості інших модифікаторів, і токсичність цих домішок набагато нижча, ніж для звичайно використовуваного модифікатора, формальдегіду.