



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00368

(22) Data de depozit: 18/06/2019

(41) Data publicării cererii:
30/12/2020 BOPI nr. 12/2020

(71) Solicitant:
• POP MIRCEA DUMITRU,
STR.GRIGORESCU, NR.4C 3,
TÂRGU MUREȘ, MS, RO

(72) Inventatori:
• POP MIRCEA DUMITRU,
STR.GRIGORESCU, NR.4C 3,
TÂRGU MUREȘ, MS, RO

(54) COMPOZIȚIE DE SULF UMECTABIL ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE

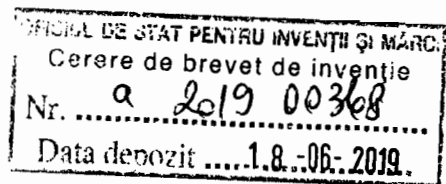
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a sulfului umectabil sub formă de dispersie apoasă. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea a 80% sulf cristalin cu 10% un compus hidrotrop de tip uree, glicerină, monoetanolamină și trietanolamină, și 10% un dispersant de tip ligninsulfonat de sodiu și/sau agent activ de suprafață de tip laurilsulfat de sodiu, topirea

amestecului la temperatura de 140°C, granulara din topitură și măcinare până la dimensiune maximă de 50 μm, rezultând o dispersie de 1% sulf în apă cu o granulație medie a particulelor de sulf sub 250 μm.

Revendicări: 5





Am
B

Compoziție de sulf umectabil și procedeu de obținere

Invenția se referă la o compoziție de sulf umectabil și la un procedeu de obținere a sulfului umectabil.

Sulful este utilizat în agricultură ca fungicid, pesticid, miticid și insecticid fiind utilizat în general ca sulf praf sau dispersii de sulf. Suspensiile de sulf sunt preferate pentru a putea asigura legarea sulfului de plantele tratate.

Sulful umectabil este numele comercial pentru sulful praf formulat cu ingrediente aditionale pentru a fi dispersabil în apă, ca de exemplu surfactanți, dispersanți, caolin etc, pentru a fi utilizat ca fungicid.

Sulful umectabil de pe piață are dimensiunea particulei cuprinsă între 1 și 20 de micrometri și nu permite obținerea unor dispersii stabile care să se încadreze în standardele internaționale de dispersabilitate.

Se cunosc diverse procedee pentru obținerea sulfului coloidal care să asigure unor dispersii relative mai stabile în apă.

Brevetul CA243321 descrie obținerea sulfului coloidal dispersie apoasă prin reacția dintre bioxidul de sulf și hidrogen sulfurat în mediu apos în prezența unui coloid protector.

Brevetul CA312342 descrie prepararea sulfului coloidal din polisulfura de calciu și bioxid de sulf.

Brevetul CA348002 descrie prepararea sulfului coloidal prin emulsionarea sulfului topit în soluție apoasă în prezența unui coloid protector.

Brevetul CA459400 descrie prepararea sulfului coloidal din soluții de polisulfura de amoniu stabilizate cu coloid protector și aldehide. Brevetul GB177103 descrie prepararea sulfului coloidal prin evaporarea soluțiilor de polisulfura de amoniu ce conțin coloizi protectori. Brevetul GB188854 descrie obținerea dispersiilor de sulf coloidal prin precipitarea soluțiilor de sulf în solvent organici în apă ce conține dispersanți. Brevetul GB239252 descrie obținerea sulfului coloidal prin precipitarea sulfului dizolvat ca polisulfura alcalină prin adăugarea unui acid în prezența unui coloid protector.

Dezavantajul principal al procedeelor descrise în brevetele menționate anterior este toxicitatea ridicată atât pentru om cât și pentru mediul înconjurător, motiv pentru care în prezent nu se aplică.

Brevetul BP238385 descrie obținerea dispersiilor fine de sulf prin reacția polisulfurilor alcaline cu bioxid de sulf și are ca dezavantaj toxicitatea ridicată și poluarea mediului.

Brevetul BP304498 descrie obținerea dispersiilor de sulf prin interacțiunea polisulfurii de amoniu cu abur, în prezența unui coloid protector. Acest procedeu este complicat, costisitor și poluant.

Brevetul BP415407 descrie prepararea dispersiilor de sulf din sulf topit prin agitare într-un mediu cu temperatură mai mare decât a sulfului topit, în prezența unui coloid protector. Dezavantajul este granulatia mare și neuniforma a dispersiilor de sulf și fenomene de sedimentare în dispersiile obținute.

Brevetul BP465553 descrie obținerea suspensiilor coloidale de sulf prin uscare, respective prin pulverizarea sulfului coloidal în curent de gaz la temperatură de 80-150 de grade Celsius. Dezavantajul acestei metode este oxidarea sulfului și poluarea mediului.

2
Am

07

Brevetul BP495393 descrie prepararea sulfului coloidal din reactia acidului hidrofluosilicic cu polisulfuri alcaline. Dezavantajul metodei este toxicitatea si poluarea mediului prin degajare de hidrogen sulfurat precum si corozivitatea utilajelor.

Brevetul BP690265 descrie prepararea sulfului coloidal prin reactia polisulfurilor alcaline cu acizi in prezenta unui coloid protector. Dezavantajul este toxicitatea ridicata a procedurii si poluarea mediului.

Brevetul EP0220655 descrie dispersii apoase de sulf ce contin 40-75% sulf, 0,5-5% naftalensulfonati si 0,5-5% alchil fenoli polietoxilati. Dezavantajul dispersiilor apoase de acest tip este formarea unor sedimente in timpul depozitarii precum si granulatia mare si neuniforma a dispersiilor de sulf ce nu se incadreaza in standardele de dispersabilitate pentru sulf umectabil.

Brevetul FR2049633 descrie producerea dispersiilor de sulf coloidal prin actiunea unui acid tare asupra unui tiosulfat alcalin. Dezavantajul acestei metode este toxicitatea ridicata si dimensiunea mare a particulelor de sulf, mai mare de 0,1 microni.

Brevetul AU2016210632 descrie prepararea emulsiilor de sulf elementar dispersate intr-un fertilizant prin amestecarea unui fertilizant lichid cu sulf lichid in prezenta unui surfactant anionic. Acest tip de produse se incadreaza in categoria fertilizant cu sulf si nu se pot utiliza ca sulf umectabil. Dezavantajul este granulatia mare a sulfului de ordinal zecilor de microni ce nu permite incadrarea in standardele de dispersabilitate pentru sulf umectabil. Cantitatea de surfactant ionic este mica si nu permite aplicarea procedurii la concentratii de sulf mai mari de 30%.

Obtinerea sulfului nano este descrisa in brevetele TW201708099 prin dizolvarea sulfului in amoniac lichid si injectarea solutiei astfel obtinute in solutii apoase de etanolamina respectiv in brevetul WO0107361 prin liofilizarea dispersiilor apoase de sulf. Tehnologiile de obtinere a sulfului nano conform brevetelor mentionate anterior sunt extreme de scumpe si necesita utilaje speciale.

Brevetul WO2008089568 descrie obtinerea sulfului micronizat prin macinare umeda primara, secundara si hidrocicloane. Dezavantajul este costul extreme de ridicat al instalatiei si granulatia mare a sulfului obtinut. Brevetul WO2010102389 descrie obtinerea sulfului micronizat din sulf topit prin injectare sub agitare puternica in solutii apoase cu dispersant. Dezavantajul acestei metode este granulatia mare a sulfului obtinut care nu se incadreaza in standardele de dispersabilitate pentru sulf umectabil.

Problema pe care o rezolva inventia este asigurarea unor rapoarte intre elementele compozitiei de sulf umectabil si a unui procedeu simplu si economic, care sa permita printr-un efect sinergetic intre un hidrotrop si un dispersant obtinerea unor dispersii apoase de sulf cu granulatie medie mai mica de 250 de milimicroni si care sa se incadreze in standardele de dispersabilitate referitor la stabilitatea dispersiei.

Compozitia de sulf umectabil inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca este constituita din:

80-90% sulf;

5-15% hidrotrop;

3
Am

16

5-10% dispersant si/sau surfactant.

Procedeeul de obtinere a sulfului umectabil conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca este alcatuit din urmatoarele faze in ordine succesiva: amestecarea dispersantului si/sau surfactantului cu hidrotropul si sulful la o temperatura mai mare sau egala cu temperatura de topire a amestecului ; granularea in stare topita a amestecului; macinare pana la dimensiunea maxima de 50 de micrometri.

Sulful utilizat in compozitia conform inventiei este sulf cristalin S8.

Hidrotropii utilizati in compozitia conform inventiei sunt compusi care solubilizeaza sulful in solutii apoase prin alte mecanisme decat solubilizarea micelara, ca de exemplu uree, polioli, tozilati, cumensulfonat, xilensulfonat, etanolamine, glicoli, poliglicoli, alchil quat polietoxilati etc.

Dispersantii utilizati in compozitia conform inventiei sunt polimeri, agenti activi de suprafata, coloizi protectori, care au rolul de a preveni aglomerarea si sedimentarea particulelor in dispersii apoase, ca de exemplu polimeri si copolimeri de acid acrilic si anhidrida maleica, naftalen sulfonati, alchil naftalen sulfonati, lignin sulfonati, carboximetilceluloze, fosfonati etc.

Surfactantii utilizati in compozitia conform inventiei sunt de fapt tot agenti activi de suprafata dar cu o capacitate multipla de emulsionare, solubilizare si dispersare, ca de exemplu surfactanti anionici, neionici, cationici, pseudocationici, descrisi pe larg in literatura de specialitate. Ei asigura in primul rand umectabilitatea granulei de sulf coloidal. Surfactantii pot inlocui total dispersantii in compozitia conform inventiei dar cu performante mai reduse de dispersabilitate si de stabilitate a dispersiilor de sulf coloidal.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- stabilitate marita a dispersiilor de sulf umectabil in apa la concentratia de aplicare;
- procedeu simplu si economic;
- se obtin dispersii de sulf in apa cu dimensiunea medie mai mica de 250 de micrometri.

In continuare se dau cateva exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1: Se realizeaza trei compozitii de sulf umectabil denumite in continuare Compozitia Nr. 1, Compozitia Nr. 2, Compozitia Nr. 3 in modul urmatoare:

Compozitia Nr. 1 contine 80% sulf si 20% hidrotrop uree si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granularea din topitura si macinare la 50 de micrometri. Compozitia Nr. 2 contine 80% sulf si 20% dispersant lignin sulfonat de sodiu si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granularea din topitura si macinare la 50 de micrometri. Compozitia Nr. 3 contine 80% sulf si 20% surfactant lauril sulfat de sodiu si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granularea din topitura si macinare la 50 de micrometri. Compozitiile 1,2 si 3 sunt examinate din punct de vedere al stabilitatii dispersiei conform Metodei MT 15 "Suspensibilitatea pulberilor umectabile in apa", metoda CIPAC. Conform acestei metode Compozitia Nr. 1, Compozitia Nr. 2, Compozitia Nr. 3 nu se

incadreaza din punct de vedere al stabilitatii dispersiei . Granulatia medie a granulelor de sulf din Compozitia Nr. 1, Compozitia Nr. 2, Compozitia Nr. 3 examinata microscopic in dispersie 1 % in apa este peste 800 de milimicroni. Compozitia Nr. 1, Compozitia Nr. 2, Compozitia Nr. 3 nu sunt realizate conform inventiei dar au rolul de a demonstra in exemplele urmatoare rolul sinergetic al combinarii hidrotropului cu dispersantul si/sau surfactantul in obtinerea unor dispersii de sulf coloidal in apa, stabile.

Exemplul 2: Se realizeaza noua compozitii de sulf umectabil conform inventiei denumite in continuare Compozitia Nr. 4, Compozitia Nr. 5, Compozitia Nr. 6, Compozitia Nr. 7, Compozitia Nr. 8, Compozitia Nr. 9, Compozitia Nr. 10, Compozitia Nr. 11, Compozitia Nr. 12 in modul urmatoar:

Compozitia Nr. 4 contine 80% sulf , 10% hidrotrop uree, 10% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodiu si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 5 contine 80% sulf , 10% hidrotrop glicerina, 10% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodiu si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 6 contine 80% sulf , 10% hidrotrop monoetanolamina, 10% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodiu si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 7 contine 80% sulf , 10% hidrotrop uree, 10% laurilsulfat de sodiu-dispersant si surfactant si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 8 contine 80% sulf , 10% hidrotrop monoetanolamina, 8% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodiu, 2% laurilsulfat de sodiu-dispersant si surfactant si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 9 contine 80% sulf , 10% hidrotrop Berol R 648- alchil quat polietoxilat, 10% alcool lauric etoxilat cu 10 moli etilenoxid – dispersant si surfactant si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 10 contine 80% sulf , 10% hidrotrop trietanolamina, 8% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodium, 2% laurilsulfat de sodiu-dispersant si surfactant si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 11 contine 80% sulf , 10% hidrotrop trietanolamina, 8% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodium, 2% acid dodecilbenzen sulfonic-dispersant si surfactant si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitia Nr. 12 contine 80% sulf , 5% hidrotrop uree, 5% hidrotrop monoetanolamina, 8% Morwet D 425 – dispersant pe baza de naftalensulfonat de sodiu, 2% laurilsulfat de sodiu-dispersant si surfactant

5
fy

si se obtine prin topirea componentelor la 140 de grade Celsius, granulare din topitura si macinare la 50 de microni.

Compozitiile Nr.4-12 sunt examinate din punct de vedere al stabilitatii dispersiei conform Metodei MT 15 "Suspensabilitatea pulberilor umectabile in apa", metoda CIPAC. Conform acestei metode Compozitiile Nr.4-12 se incadreaza din punct de vedere al stabilitatii dispersiei . Granulatia medie a granulelor de sulf din Compozitiile Nr.4-12 examinata microscopic in dispersie 1 % in apa este sub 250 de milimicroni.

04

6
[Signature]
B

Revendicari:

1. Compozitie de sulf umectabil caracterizata prin aceea ca este constituita din:

80-90% sulf;

5-15% hidrotrop;

5-15% dispersant si/sau surfactant.

2. Compozitie de sulf umectabil caracterizata prin aceea ca in conformitate cu revendicarea 1 hidrotropii sunt uree, polioli, tozilati, cumensulfonat, xilensulfonat, etanolamine, glicoli, poliglicoli, alchil quat polietoxilati.

3. Compozitie de sulf umectabil caracterizata prin aceea ca in conformitate cu revendicarea 1 dispersantii sunt polimeri si copolimeri de acid acrilic si anhidrida maleica, naftalen sulfonati, alchil naftalen sulfonati, lignin sulfonati, carboximetilceluloze, fosfonati.

4. Compozitie de sulf umectabil caracterizata prin aceea ca in conformitate cu revendicarea 1 surfactantii utilizati in compozitia conform inventiei sunt surfactanti anionici, neionici, cationici, pseudocationici.

5. Procedeu de obtinere a sulfului umectabil caracterizat prin aceea ca in conformitate cu revendicarea 1 este alcatuit din urmatoarele faze in ordine succesiva: amestecarea dispersantului si/sau surfactantului cu hidrotropul si sulful la temperaturi mai mari sau egale cu temperatura de topire a amestecului ; granulara in stare topita a amestecului; macinare pana la dimensiunea maxima de 50 de microni.