

P.- 6798.-



28 MAY 1948

nº 224 - B.-

183369

28 MAY. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

183869

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

• •

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG (actuando para y en nombre del Estado de Holanda), entidad holandesa, establecida en 2, van der Maessenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR FOSFATO BICALCICO PARTIENDO DE UNA SOLUCION ACIDA QUE CONTIENE FLUOR ASI COMO CALCIO Y ACIDO FOSFORICO".-

En la literatura profesional se describen muchos métodos de preparar abonos neutralizando una solución que se obtiene disolviendo fosfatos brutos en ácidos o mezclas de ácidos adecuados.

5

Por ejemplo, puede producirse fosfato bicálcico precipitando de una solución de ácido nítrico, en la cual se



1 83 869

5 ha de reducir el fosfato bruto por medio de una neutralización del mismo con hidróxidos alcalinos (patente holandesa nº 27.603), con cal (patente británica 515.142) con lechada de cal o carbonato cálcico (patente alemana 552.379) al paso que muchas patentes recomiendan una neutralización por medio de amoníaco (por ejemplo patente francesa 484.904).

10 La patente holandesa 41.886 describe un método de neutralizar la solución ácida con amoníaco en un medio de valer pH constante, que comprende una cantidad de líquido de reducción que se ha tratado previamente con amoníaco. Según esta patente, la solución ácida a neutralizar se neutraliza continuamente por amoníaco en un medio de reacción neutra o hasta debilmente ácida (pH unos 4,5) y luego se somete a una neutralización posterior hasta un valor pH de 15 6-7.

20 Es hecho bien conocido que muchos fosfatos brutos obtienen un considerable porcentaje (2-4 %) de fluor y que la presencia de este en el líquido durante la neutralización puede determinar la formación de fosfatos de cal de solubilidad muy reducida en una solución de citrato. Cuando se aplica un procedimiento similar al mencionado de la patente holandesa 41.886 la neutralización continua de un líquido de reducción ácida que contiene fluor en un medio líquido con un valor pH de unos 4,5 resultó dar productos de baja 25 solubilidad en citrato cuando el porcentaje de fluor en el producto final ascendía a más de 0,3 %.

Por esta razón la eliminación del flúor de la solución ácida de reducción antes de neutralizar se ha procurado



183869

siempre, bien por destilación y separación en forma de HF  
o SiF<sub>4</sub> introduciendo vapor (patente holandesa 56983) bien  
precipitándolo y separándolo en forma insoluble añadiendo  
cantidades adecuadas a la solución (por ejemplo, patentes  
5 francesas 706.530 y 825.984: precipitación de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, aña-  
diendo sales sódicas, o patente holandesa 42348; precipita-  
ción de una estructura compleja que contiene Ca, Al, Si,  
F y SO<sub>4</sub>). Otra sugerencia se ha hecho recomendando una  
combinación preliminar de flúor y aluminio o hierro triturado  
10 de el fosfato bruto con agua y una sal de aluminio o hierro  
(patente americana 2.111.532).

Una investigación de la causa de la influencia de  
la presencia de flúor sobre la solubilidad de fosfato de cal  
en citrato y en las circunstancias concomitantes, condujo a  
15 un nuevo procedimiento que permitió la fabricación de fosfa-  
te bicálcico partiendo de un líquido de reducción ácido que  
contiene flúor, cuya eliminación del sistema no es en absolu-  
to necesaria.

Según el invento, se produce fosfato bicálcico  
20 poniendo una solución ácida que contiene flúor así como cal-  
cio y ácido fosfórico, en contacto con preferencia continuo,  
con un agente neutralizante en un medio ácido, cuyo valor  
pH durante el procedimiento de neutralización se mantiene  
entre 1,5 y 2,5, con preferencia a 2,0. El precipitado  
25 así formado es fosfato bicálcico mezclado con fluoruro cálcico  
y constituyen un abono con solubilidad muy alta en una  
solución de citrato.

Por ejemplo, fosfato bruto que contiene flúor se



1 83 869

5 disuelve en ácido nítrico; la solución obtenida se neutraliza en la forma del invento descrita, por ejemplo, con amoníaco, y el precipitado se separa de la solución, si se quiere la proporción molar  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  en el líquido, con miras a la neutralización puede regularse de tal manera que la cantidad de calcio presente sea justamente la precisa para una combinación con todo el ácido fosfórico y flúor en fosfato bicálcico, o fluoruro cálcico, bien por cristalización y separación de toda la cantidad requerida del nitrato de cal o añadiendo la cantidad deseada de ácido fosfórico.

15 Se ha comprobado que el fosfato bicálcico y fluoruro cálcico precipitados con nitrato de cal en un medio ácido forman un sistema estable y que, cuando se neutralizan en un agente según los límites de pH mencionados, no se ocasionan trastornos por la perturbadora conversión según la ecuación:



20 por cuyo efecto los granos de fosfato bicálcico se revisten de una película de apatita de flúor que determina una disminución considerable de la solubilidad del producto en una solución de citrato.

25 Además entre los límites indicados, se precipita casi toda la cantidad de fosfato bicálcico que puede formarse.



286  
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 17 de junio de 1947, bajo el número 368.236, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

1 83 869

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Un procedimiento de preparar fosfato bicálcico poniendo una solución ácida que contiene flúor así como calcio y ácido fosfórico en contacto preferentemente continuo con un agente neutralizador en un medio ácido, y separando de la solución el fosfato de cal precipitado, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que el valor pH se mantiene,  
15 en todo el proceso de neutralización, entre 1,5 y 2,5, con preferencia 2,0.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º caracterizado por el hecho de que el procedimiento neutralizador se termina en uno o más grados.

20 3º.- Un procedimiento de preparar fosfato bicálcico partiendo de una solución ácida que contiene flúor así



1948

como calcio y ácido fosfórico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de seis hojas escritas por una sola cara.

5

Madrid, 28 MAY. 1948

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

183869

Gn/.