



341364

341364

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de :  
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali  
dad alemana, domiciliada en KNAPSACK BEI  
KÖLN ( Alemania ); por: "PROCEDIMIENTO PA  
RA IMPREGNAR FOSFORO ROJO".

\*\*\*\*\*

El presente invento se refiere a un procedimiento de  
impregnación de fósforo rojo con parafina, ceras o compuestos  
silicoorgánicos.

- Es conocido el recubrir sustancias o mezclas en polvo,
5. las cuales se emplean en la pirotécnica, con una capa hidrófuga que al mismo tiempo representa también cierta protección contra la oxidación por el oxígeno atmosférico. Una protección contra la oxidación es deseable sobre todo en el caso del fósforo rojo, dado que la oxidación que tiene lugar en atmósfera húmeda va
  10. acompañada de una desproporción formándose entre otros fosfina, que como agente reductor tiene un efecto perjudicial sobre otras

341364



sustancias orgánicas, como por ejemplo, compuestos nitrados, que en caso dado puedan existir junto al fósforo.

5. En la impregnación de fósforo rojo con sustancias hidrófobas hay que procurar que la capa envolvente sea lo más delgada posible para que al encender el fósforo o una mezcla pirotécnica conteniendo fósforo se conserve la reactividad original del fósforo. Esta condición precisamente se cumple en el procedimiento sugerido por el invento.

10. El fósforo parafinado, por ejemplo, se preparaba hasta ahora incorporando fósforo rojo en la relación de 9:1 en parafina fundida. Debido a la sensibilidad al roce del fósforo, la cual aumenta considerablemente a temperaturas por encima de 30°C, es necesario realizar el tratamiento en una atmósfera gaseosa inerte. Es difícil además recubrir sobre todo fósforo fino, pulverulento, uniformemente con parafina o cera, porque las cantidades de fósforo rojo incorporadas primero absorben demasiada parafina o cera, por lo que para conseguir una distribución uniforme del impregnante hay que calentar hasta un grado relativamente alto y remover mucho tiempo.

15. Con el fin de eliminar los inconvenientes de procedimiento antes apuntados se sugiere según la memoria impresa alemana 1.185.591 mezclar íntimamente a temperatura ambiente fósforo rojo de un tamaño de partícula menor a 1 mm con parafina y/o cera existente en forma sólida, finamente dispersa, en una relación de peso de fósforo a parafina y/o cera de aproximadamente 9:1 hasta aproximadamente 19:1, calentarla mezcla sólo un poco por encima del punto de fusión de la parafina y/o de la cera y



volverla a enfriar seguidamente. Otro rasgo característico de este procedimiento es que la mezcla se mantiene en movimiento durante el calentamiento y/o enfriamiento.

Se ha comprobado que la mezcla de fósforo y parafina

5. y/o cera preparada por el procedimiento antes mencionado no es nunca del todo homogénea aunque se la remueva intensamente, por lo que cada una de las partículas del recubrimiento aplicado sobre las partículas de fósforo tiene diferente espesor de capa. Como ya se ha dicho, con esto se ve desfavorablemente afectada
10. la reactividad de las partículas de fósforo. Además, en el aspecto económico el empleo de cantidades relativamente grandes de agentes hidrófobos es un inconveniente para el procedimiento conocido.

Por el presente invento es ahora posible aplicar, con

15. un mínimo de agentes hidrófobos, una delgada capa recubridora de espesor uniforme sobre la superficie de fósforo rojo molido, por lo cual se conserva con buena reactividad el fósforo rojo impregnado.

El procedimiento según la idea del invento para impreg-

20. nar fósforo rojo molido, que haya sido estabilizado en suspensión acuosa con hidróxido de magnesio o de aluminio precipitado, por tratamiento de las partículas de fósforo con parafina, ceras o compuestos silicoorgánicos como agentes hidrófobos, consiste en que en la suspensión acuosa de partículas de fósforo rojo y de
25. hidróxido de magnesio o de aluminio precipitado, se incorpora inmediatamente después de la precipitación del hidróxido metálico una dispersión acuosa del agente hidrófobo, siendo ahí la cantidad de este último como del 0,2 al 5,0 % en peso, referido a la



cantidad empleada de fósforo, la mezcla obtenida se filtra seguidamente y de la torta que queda después del filtraje, compuesta por fósforo rojo impregnado y estabilizado, se elimina ampliamente el agua por secado, en caso dado al vacío, a una temperatura de unos 100° a 135°C.

5. La estabilización de fósforo rojo por precipitación de hidróxido de magnesio o de aluminio en una suspensión acuosa de las partículas de fósforo rojo es ya conocida, y se la describe también en la bibliografía. Para proceder a la estabilización se emplea hidróxido de magnesio, de preferencia en una cantidad como del 0,6 % en peso, calculado como MgO y referido a la cantidad de fósforo rojo a estabilizar, mientras que la cantidad necesaria de hidróxido de aluminio es como del 1,5 al 2,0 % en peso.

10. La impregnación de las partículas de fósforo rojo suspendidas en agua se hace inmediatamente después de su estabilización, por ejemplo, con hidróxido de magnesio, el cual se precipita en la suspensión a base de una sal de magnesio, por ejemplo, con lejía de sosa. Para la siguiente impregnación se mezcla la suspensión de partículas de fósforo con una suspensión acuosa del agente de impregnación o hidrófobo, la cual puede componerse de parafina o cera de un punto de fusión como de 50° a 62°C o de un compuesto silicoorgánico. La concentración del agente hidrófobo en la suspensión acuosa de partida asciende de preferencia aproximadamente al 30 a 45 % en peso. Una condición indispensable para la utilidad de un agente hidrófobo es la formación de dispersiones estables en agua así como su estabilidad en un medio alcalino acuoso hasta un valor pH de 11 aproximadamente.

15. Una forma de realización especial del procedimiento



- sugerido por el invento consiste en dosificar individualmente dentro de los límites cuantitativos de aplicación como del 0,2 al 5,0 % en peso, los agentes hidrófobos adecuados para la impregnación del fósforo. Empleando compuestos silicoorgánicos, como por ejemplo, siliconas, siloxanos o silanos, se ha visto que es ventajoso introducir los mismos en una cantidad como del 0,6 al 1,2 % en peso, referido a la cantidad de fósforo a impregnar. En cambio, para la impregnación de fósforo con parafina o ceras se necesita como un 0,9 a 1,8 % en peso para lograr una protección suficiente contra la oxidación.

La ejecución del procedimiento sugerido por el invento puede hacerse en detalle, por ejemplo, del modo que se describe a continuación:

- Después de haber transformado fósforo amarillo como de costumbre en fósforo rojo, por ejemplo, en un molino de bolas susceptible de calentamiento, a una temperatura de 250° a 350°C, se enfría el fósforo rojo formado y en el molino de bolas se le suspende con agua. Luego se continúa la trituración del fósforo por molienda húmeda durante tanto tiempo, hasta que cada una de las partículas de fósforo tengan la finura deseada. El contenido del molino de bolas se pasa entonces a una cuba de agitación para destruir las pequeñas porciones de fósforo amarillo que no se han transformado, se mezcla con una cantidad de lejía de sosa suficiente para la descomposición del fósforo amarillo y se hierve mucho tiempo bajo remoción simultánea. Para la estabilización del fósforo con hidróxido de magnesio, estando en marcha el agitador mecánico se agrega al caldo de fósforo enfriado, que tiene un valor pH de 7 aproximadamente, una canti-



-3 JUN 1954

dad equivalente a un contenido de óxido de magnesio del 0,6 % en peso, de una solución acuosa de cloruro de magnesio, y por último de la fase acuosa se precipita cuantitativamente hidróxido de magnesio con ayuda de lejía de sosa. Un rasgo característico singular del procedimiento del invento es que la impregnación del fósforo se hace inmediatamente después de la precipitación del hidróxido metálico, por adición de un agente hidrófobo adecuado en forma de una suspensión acuosa. El caldo de fósforo que se obtiene ahora se pasa por un filtro rotatorio al vacío, y la torta que queda después del filtraje, compuesta por fósforo estabilizado e impregnado, es tratada en un secador de escalones superpuestos para eliminar de ella lo más posible la humedad que contiene. El fósforo rojo en polvo ya seco puede, en caso dado, ser todavía clasificado. Una suspensión acuosa al 10 por ciento en peso del fósforo rojo impregnado tiene un valor pH de 9 a 10 aproximadamente que se mantiene durante bastante tiempo. Una disminución del valor pH de la citada suspensión represente una medida de la progresiva oxidación del fósforo rojo.

El fósforo rojo preparado por el procedimiento del invento se diferencia en cuanto a su estabilidad frente a la oxidación, sensiblemente del fósforo no impregnado, preparado del modo tradicional, por cuanto que aquél es más resistente a la oxidación. Esta superioridad se pone de relieve en los resultados de ensayos comparativos recopilados en la tabla siguiente. En ella se confronta en cada caso la variación del valor pH de una suspensión acuosa al 10 por ciento en peso de fósforo rojo estabilizado con hidróxido de magnesio, en presencia o ausencia de un agente hidrófobo. La concentración del hidróxido de magnesio



ascendió al 0,6 % en peso, calculado como MgO y referido a la cantidad de fósforo a impregnar. Como una variante más de ensayo, la tabla muestra la influencia del momento de la adición del agente hidrófobo a la suspensión acuosa, estabilizada, de fósforo en el valor pH de la suspensión, y su variación al cabo de un tiempo determinado. El método sugerido por el invento se demuestra en la tabla mediante los ensayos 2 y 3 en los que, después de transcurridas 192 horas, puede apreciarse la mínima reducción del valor pH primitivo.



T A B L A

Ensayo Num.	Producto de partida ensayado	Valor pH de una suspensión acuosa al 10 % del producto de partida el cabo de		
		0 Horas	72 Horas	192 Horas
1	Fósforo rojo estabilizado con 0,6 % en peso MgO y no impregnado	9,9	2,7	1,8
2	Fósforo rojo estabilizado con 0,6 % en peso MgO e impregnado con 4 % en peso de una emulsión acuosa de parafina al 45 % inmediatamente después de la estabilización	9,7	7,5	5,85
3	Igual que en el ensayo 2, pero impregnado con 4 % en peso de una emulsión de resinosisilicona al 30%	9,7	7,7	5,85
4	Producto núm. 1, impregnado posteriormente con 4 % en peso de una emulsión de parafina al 45 %	8,3	2,6	1,8
5	Producto núm. 1, impregnado posteriormente con 4% en peso de una emulsión de resinosisilicona al 30 %	8,4	1,3	1,3

341364



-----  
N O T A  
-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

- 1.- Procedimiento para impregnar fósforo rojo molido que haya sido estabilizado en suspensión acuosa con hidróxido de magnesio o de aluminio precipitado, por tratamiento de las
5. partículas de fósforo con parafina, ceras o compuestos silico-orgánicos como agentes hidrófobos, caracterizado porque en la suspensión acuosa de las partículas de fósforo rojo y del hidróxido de magnesio o de aluminio precipitado se incorpora,
10. inmediatamente después de la precipitación del hidróxido metálico, una dispersión acuosa del agente hidrófobo, en donde la cantidad de agente hidrófobo asciende aproximadamente al 0,2 hasta 5,0 % en peso, referido a la cantidad de fósforo introducido, después de lo cual se filtra la mezcla obtenida y la torta que queda después del filtraje, compuesta por fósforo
15. rojo impregnado y estabilizado, es liberada ampliamente del agua por secado, en caso dado al vacío, a alta temperatura.

- 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el fósforo se estabiliza con hidróxido de magnesio en una cantidad como del 0,6 % en peso, calculada
20. como MgO y referida a la cantidad de fósforo introducida.

- 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el fósforo se estabiliza con hidróxido de aluminio en una cantidad como del 1,5 al 2,0 %
- en peso.

25. 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la concentración del agente

3 JUN 1967



hidrófobo en la suspensión acuosa de partida es como del 30 al 45 % en peso.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque para la impregnación del fósforo se emplea aproximadamente un 0,6 a 1,2 % en peso de un compuesto silicoorgánico.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el fósforo se impregna con 0,9 a 1,8 % en peso aproximadamente de parafina o cera.

10. 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la torta del filtraje compuesta por fósforo rojo impregnado y estabilizado se seca a una temperatura de unos 100° a 135°C.

8.- " PROCEDIMIENTO PARA IMPREGNAR FOSFORO ROJO".

15. Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 JUN 1967