

31-358

PATENTE DE INVENCION

=====

FMC Nº 3134.

31 MAY



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA DESINTEGRACION ESPONTANEA DEL TRIPOLI  
FOSFATO SODICO GRANULAR"

=====

*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente  
en: 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de  
A.

=====

5. Esta invención se relaciona con un método para obtener un producto granular de tripolifosfato sódico y más particularmente con un método para evitar la desintegración estructural de tripolifosfato sódico granular.





II puede ajustarse cuando se desee para adaptarse a las necesidades del específico preparador del detergente.

5. El producto que sale del aparato de calentamiento tiene generalmente forma aglomerada. Los aglomerados son enfriados y distribuidos en tamaños para dar un producto de tripolifosfato sódico que es separado en gránulos de un tamaño superior a 100 mallas aproximadamente (y preferiblemente de 0,127 a 12,7 milímetros de diámetro aproximadamente) y un triplifosfato sódico más finamente pulverizado, que se vende como producto separado.

10. Un problema muy grave que ha surgido con el tripolifosfato sódico granular que contiene ambas con-  
15. figuraciones cristalinas en forma I y forma II, es el de que este producto se halla sujeto a una espontánea desintegración estructural al enfriarse y al permanecer en almacenamiento. Cuando esta desintegración estructural tiene lugar, los cristales de tripolifos-  
20. to sódico del producto granular se desintegran rápidamente y el producto se convierte en un polvo fino. Esta desintegración estructural no ocurre necesariamente en toda la cantidad unitaria del producto, pero puede ocurrir sólo en una pequeña fracción de todo el carga-  
25. mento. No obstante, esta desintegración es muy seria porque el contenido en finos del cargamento resultante excede entonces a las especificaciones del producto, tal como han sido fijadas por los preparadores del detergente. Estas especificaciones definen el máximo con-  
30. tenido en finos que puede tolerarse por el preparador



en la confección de un producto detergente que posea las propiedades deseadas para su venta al por menor.

- Esta desintegración estructural espontánea es particularmente nociva porque en muchos casos se
5. obtiene un producto granular de tripolifosfato sódico que fácilmente satisface las especificaciones cuando se envía desde la planta de producción. Sin embargo, en el momento en que el producto alcanza al preparador del producto detergente, se ha producido una de
10. sintegración estructural espontánea durante el envío y el cargamento ya no es aceptable debido a su elevado contenido en finos. Una dificultad adicional es la de que esta desintegración del tripolifosfato sódico ocurre esporádicamente entre varias unidades de producto
15. preparado bajo condiciones de fabricación idénticas, sin ninguna consistencia evidente. Además, no se ha propuesto hasta ahora ninguna explicación o mecanismo que explique plenamente este fenómeno o revele un simple y económico método para evitar la desintegración.
20. Una técnica para controlar una forma de desintegración estructural, es decir la decrepitación, se expone en la patente estadounidense nº 3.322.493. En esta patente, el producto granular, que se obtiene de manera convencional, es enfriado en una atmósfera que contiene cantidades controladas de vapor de agua. Aunque esta técnica
25. de enfriamiento en una atmósfera controlada impide la decrepitación, requiere un equipo especial destinado a controlar la atmósfera de enfriamiento del tripolifosfato sódico y por consiguiente resulta costosa. En
30. consecuencia, se desea un procedimiento más sencillo y



1964

económico para evitar esta desintegración granular.

- Se ha descubierto ahora que la desintegración estructural espontánea del producto tripolifosfato sódico granular, cuyo producto granular se obtiene calentando una mezcla acuosa de fosfato sódico a temperaturas de 350°C aproximadamente, por lo menos, puede reducirse sustancialmente o eliminarse añadiendo cantidades efectivas de un inhibidor de desarrollo cristalino a la mezcla de fosfato sódico, para evitar el desarrollo de cristalitas de tripolifosfato sódico en el producto granular, que sean de un tamaño superior a 35 micras aproximadamente. Una cristalita es la porción de un sólido cristalino alotomorfo que es ópticamente homogéneo bajo examen microscópico.
- Los inhibidores de desarrollo cristalino que han resultado ser efectivos, son los compuestos que suministran cationes monovalentes dotados de radios iónicos superiores a 0,95 angstrom y los que suministran cationes divalentes que poseen radios iónicos inferiores a 1,00 angstrom aproximadamente. Los cationes monovalentes incluyen al potasio, rubidio, cesio, cobre, plata, oro, galio, indio y talio. Los cationes divalentes incluyen al berilo, magnesio, calcio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc, rodio, paladio, cadmio y platino. Además, ciertos aniones son efectivos como inhibidores del desarrollo cristalino. Estos incluyen a los iones fluoruros, sulfatos, silicatos y boratos.
- En un método preferido de puesta en práctica de la presente invención, se produce el tripolifosfa-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



to sódico pasando una mezcla acuosa que contiene el equivalente de ortofosfato monosódico y ortofosfato di sódico en una relación molar de 1:2 aproximadamente, junto con el inhibidor de desarrollo cristalino añadi do, a través de una zona calentada, para separar el agua libre.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

La mezcla resultante se calienta luego progresivamente a una temperatura inicial de unos 350°C por lo menos, a fin de formar el tripolifosfato sódico de forma II. Al calentarse este tripolifosfato sódico de forma II a temperaturas superiores, del orden de 500°C aproximadamente o superiores, porciones sustancia les del tripolifosfato sódico en forma II se convierten a la forma I. La transición de equilibrio ha sido de terminada a unos 417 ± 8°C aproximadamente. El grado de conversión de la forma II a la forma I depende de las temperaturas que se empleen y de la duración del calentamiento. Convencionalmente, el tripolifosfato só dico granular así producido contiene ambas formas I y II, a fin de satisfacer requisitos específicos sobre propiedades físicas de los preparadores de detergentes.

El producto resultante es retirado del horno y molido y cernido para obtener un producto dotado de un tamaño superior a unas 100 mallas y una densidad de 0,85 a 1,05 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente. El proceso de moli do y cernido puede efectuarse antes de que el material se haya enfriado o cuando se encuentra a temperatura am biente. El enfriamiento se efectúa generalmente median te un tambor rodante similar a un horno giratorio, en el que el producto es volteado dentro del tambor, mien



5. tras se pasa una corriente de aire frío sobre los gránulos. El producto resultante queda sustancialmente libre de desintegración estructural espontánea y puede transportarse y almacenarse sin formación de tripolifosfato sódico pulverizado.

10. En la práctica de la presente invención, el inhibidor de desarrollo cristalino se añade al fosfato sódico antes de convertir esta composición precursora en tripolifosfato sódico. La forma más conveniente de incorporación de este inhibidor del desarrollo cristalino en una producción en planta consiste en añadirlo a la solución acuosa de fosfato sódico. Como variante, el producto obtenido por evaporación de esta mezcla acuosa de ortofosfatos sódicos, conocido por "orto-mezcia", puede mezclarse con el inhibidor de desarrollo cristalino antes de cargar esta "orto-mezcia" en un

15. horno para su conversión en tripolifosfato sódico. En cualquier caso, el inhibidor de desarrollo cristalino ha de encontrarse presente junto con el material precursor durante la formación de las cristalitas de tripolifosfato sódico. La cantidad de inhibidor de desarrollo cristalino que se añade depende en parte del

20. específico inhibidor utilizado y de que sea un catión o anión. En general, los inhibidores catiónicos son

25. eficaces al nivel de 5% molar, en el producto de tripolifosfato sódico, en tanto que se requieren mayores cantidades de inhibidores aniónicos, de hasta el 10% molar aproximadamente.

30. La razón exacta de esta desintegración estructural espontánea es desconocida, pero se supone



que lo que sigue explica el mecanismo de la desintegración y la razón de que el inhibidor del desarrollo cristalino impida la subsiguiente desintegración espontánea del tripolifosfato sódico granular después de enfriarse y de reposar. Inicialmente, el tripolifosfato sódico existe en dos especies cristalinas denominadas fase I y fase II. La fase II, la especie cristalina de inferior temperatura, es transformada a temperaturas superiores a  $417 \pm 8^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, en la especie de fase I de elevada temperatura, que es metaestable a temperaturas atmosféricas. Cuando se enfría un producto que contiene ambas fases I y II, algunas cristalitas de fase I se convierten en fase II y desarrollan tensiones internas durante el proceso de enfriamiento, debido a una disminución de volumen del 2,7% que tiene lugar durante esta conversión. En muchos casos, estas tensiones internas no pueden acomodarse sin una desintegración estructural de la cristalita.

La citada desintegración estructural espontánea se supone que ocurre sólo cuando la cristalita es suficientemente grande para que no pueda acomodar la transición de la fase I a la fase II. Las cristalitas de la fase I, más pequeñas, parecen enfriarse sin pasar a través de la transición de la fase I a la fase II, evitando así toda desintegración sustancial. Las condiciones que conducen al desarrollo de grandes cristalitas de fase I durante la fabricación son los períodos prolongados de calentamiento a elevadas temperaturas. Desgraciadamente, éstas son precisamente las condiciones presentes cuando se produce tripolifosfato sódico en el



proceso convencional de horno giratorio.

- A fin de reducir el tamaño de las cristalitas de tripolifosfato sódico que se obtienen en el producto final, se añaden compuestos al fosfato sódico precursor cuyos iones son efectivos como inhibidores del desarrollo cristalino. Se supone que estos iones son efectivos por su entrada en la estructura cristalina del tripolifosfato sódico. En el caso de los cationes monovalentes y divalentes, estos iones se supone que sustituyen al ion sódico en la formación del tripolifosfato sódico cristalino. Se supone que esto puede ocurrir porque los radios iónicos de estos cationes son suficientemente próximos al del ion sódico para permitir una libre sustitución de los mismos. En el caso de los aniones, éstos sustituyen al oxígeno o al tetraedro  $PO_4$  en el cristal de tripolifosfato sódico. Análogamente, esto resulta posible porque el ion fluoruro tiene un radio iónico próximo al del átomo de oxígeno, mientras que otros iones, por ejemplo los iones sulfatos y los iones boratos, tienen radios iónicos suficientemente próximos al del ion fosfato para permitir una libre sustitución de los mismos. Como resultado de la introducción de estos iones extraños en el cristal de tripolifosfato sódico, el producto resultante granular posee cristalitas más pequeñas, por ejemplo inferiores a 35 micras, así como poca o ninguna tendencia a desintegrarse tras su enfriamiento o almacenamiento.

La relación entre la desintegración y el tamaño cristalino puede demostrarse mejor con referencia a la figura 1.

30. En la figura 1, se muestra una representación grá



- fica en la que el tamaño de las cristalitas, en micras, de producto granular tripolifosfato sódico, se traza sobre el eje de la abscisa. La resistencia a la disociación se traza sobre el eje de ordenada midiendo el porcentaje de la muestra que permanece en una criba de 20 mallas (100% representa ninguna disociación) tras el enfriamiento. El tamaño de las cristalitas del tripolifosfato sódico se controló añadiendo ciertos inhibidores de desarrollo cristalino a los ingredientes precursores usados en la preparación de las cristalitas de tripolifosfato sódico por el método expuesto en el ejemplo 4. Como se observará fácilmente, la mitad de la muestra (50%) se disocia cuando el tamaño de las cristalitas alcanza aproximadamente las 32 micras de diámetro. Al aumentar el tamaño de las cristalitas, también aumenta la desintegración. Inversamente, al disminuir el tamaño de las cristalitas, disminuye también la desintegración estructural. Una desintegración estructural del 50% de la muestra, o mayor, ha sido arbitrariamente seleccionada como excesiva. En consecuencia, cuando la disociación no excede del 50% de la muestra, tal disociación ha sido considerada como satisfactoriamente controlada.

En la siguiente tabla I se enumera una serie de cationes y aniones representativos de la clase de inhibidores de desarrollo cristalino útiles en la presente invención. Los niveles límite a los que estos inhibidores de desarrollo cristalino son útiles se indican en la correspondiente columna de la tabla I.



TABLA I

	<u>Ion inhibidor de desarrollo cristalino</u>	<u>% Molar</u>
5.	K <sup>+</sup>	1.0
	Cs <sup>+</sup>	0.8
	Ca <sup>++</sup>	2.1
	Mg <sup>++</sup>	5.0
	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	6 - 9
10.	Mg <sup>++</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	2.4
	B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup>	3 - 7
	F <sup>-</sup>	5 - 8

Como se observará por la tabla I, la mayor parte de los cationes son efectivos a niveles de hasta el 5% molar aproximadamente, en tanto que los aniones requieren hasta un 10% aproximadamente. Cuando tanto el catión como el anión de un compuesto son efectivos inhibidores del desarrollo cristalino, la cantidad requerida de compuesto que suministra estos iones es reducida. Por ejemplo, el anión sulfato requiere del 6 al 9% molar para ser efectivo y el catión magnésico requiere aproximadamente un 5% molar para resultar efectivo. Sin embargo, cuando se utiliza sulfato magnésico como compuesto que suministra los iones inhibidores del desarrollo cristalino, sólo se requiere un 2,4% molar del sulfato magnésico añadido para obtener la inhibición buscada de tal desarrollo.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la presente invención, pero no han de considerarse como limitativos de la misma.



Ejemplo 1 - Fabricación de la "orto-mezcla"

- Se preparó como precursor de tripolifosfato sódico, una "orto-mezcla" que contenía el equivalente de ortofosfato monosódico y ortofosfato disódico en una relación molar de 1:2, añadiendo ceniza de sosa y ácido fosfórico a agua en cantidades suficientes para obtener una solución final que presentaba una relación molar entre Na y P de 1,67:1 aproximadamente y una densidad de 55°C Baumé. El calor de la reacción fue suficiente para incrementar la temperatura de la solución a unos 100°C y separar la mayor parte del dióxido de carbono que se formó. La solución resultante se introdujo en un secador de horno giratorio comercial para separar el agua libre y obtener una mezcla de sales ortofosfatos secas. El producto salino se identificó como ortofosfato monosódico y ortofosfato disódico en una relación molar de 1:2.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 2

- Se formó una mezcla de 5,0 g que contenía un 95% molar de la orto-mezcla, calculada como tripolifosfato sódico, preparada en el ejemplo 1, y un 5% molar de nitrato potásico. Se mezcló minuciosamente y se prensó en tabletas de 6,35 milímetros de grosor, bajo una presión de 703,1 kg. cm<sup>2</sup>. Las tabletas fueron rotas en trozos de 1,61 mm<sup>2</sup> y agitadas durante 1 minuto sobre una criba de 20 mallas para eliminar la fracción pulverulenta no adherente. Se seleccionó una muestra de cubos rígidos duros de la fracción de +20 mallas y se calentó durante 1 hora a 550 ± 10°C en una atmós-
- 20.
- 25.
- 30.



5. fera de vapor de agua. Los cubos fueron luego enfriados durante 2 minutos sobre una criba de 20 mallas y agitados durante 1 minuto. La fracción (% en peso) que quedó sobre la criba de 20 mallas y la fracción (% en peso) que pasó a través de ella, fueron determinadas. Además, se determinó el tamaño de las cristalitas del tripolifosfato sódico presente en los cubos, mediante examen microscópico. Esto se realizó midiendo el diámetro máximo de las cristalitas (las porciones ópticamente homogéneas) de la masa cristalina alotrópica que forman el producto tripolifosfato sódico. También se ensayó de igual manera una muestra de control que no contenía otro aditivo que la orto-mezcla. Los resultados se indican a continuación en la tabla II.
- 10.
- 15.

TABLA II

Muestra	Sobre criba de 20 mallas(% en peso)	A través de criba de 20 mallas (% en peso)	Tamaño de las cristalitas (micras)
Control	0	100	50
20. Aditivo NO <sub>3</sub> K	100	0	20

En la tabla anterior, el ion potasio es el inhibidor de desarrollo cristalino y al 5% molar interrumpe la desintegración estructural espontánea.

25. Ejemplo 3

30. Para determinar la cantidad efectiva de ion potasio que se necesita para evitar la desintegración estructural espontánea, se repitió el procedimiento del ejemplo 2, usando diferentes porcentajes molares



de nitrato potásico.

Los resultados se indican en la tabla III.

TABLA III

	<u>% Molar de NO<sub>3</sub>K añadido</u>	<u>Sobre criba de 20 mallas (% en peso)</u>	<u>A través de criba de 20 mallas (% en peso)</u>	<u>Tamaño de las cristalitas (micras)</u>
5.	0 (Control)	0	100	50
	0,50	2	98	40
	0.75	26	74	32
10.	1.00	52	48	32
	1.25	69	31	35
	1.50	90	10	30
	1.75	84	16	16
	2.00	100	0	24

15. Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, con la excepción de que en lugar de nitrato potásico, se usaron varias cantidades de otros aditivos, a continuación especificados en la tabla IV. Los resultados obtenidos se indican en dicha tabla, que también señala el ion que constituye el inhibidor de desarrollo cristalino.

20.



Aditivo	% Molar de aditivo	Ion activo	Sobre criba de 20 mallas (% peso)	A través de criba de 20 mallas (% peso)	Tamaño de las cristalitas (micras)
Control	0	--	0	100	50
CaBr <sub>2</sub>	1.00	Ca <sup>++</sup>	0	100	37
"	2.00	"	27	73	32
"	2.25	"	41	59	42
"	2.40	"	84	16	24
"	2.50	"	94	6	24
"	3.00	"	99	1	16
<hr/>					
MgSO <sub>4</sub>	1.00	Mg <sup>++</sup> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	10	90	40
"	2.00	"	8	92	64
"	2.25	"	13	87	30
"	2.40	"	98	2	10
"	2.50	"	75	25	8
"	3.00	"	99	1	16
Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	5	Be <sup>++</sup>	77	23	32
Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5	Mg <sup>++</sup>	52	48	24
CaBr <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	5	Ca <sup>++</sup>	96	4	20
CuCl	5	Cu <sup>++</sup>	62	38	30
AgNO <sub>3</sub>	5	Ag <sup>+</sup>	84	16	24

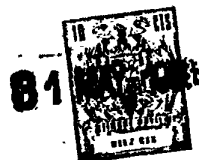
Los resultados de la tabla IV con relación al tamaño de las cristalitas y la fracción que quedó sobre la criba de 20 mallas, fueron trazados en el adjunto dibujo. El tamaño de las cristalitas se traza sobre el eje de la abscisa y el porcentaje que permanece sobre la criba de 20 mallas se traza sobre el eje de la ordenada. En el dibujo se muestra la curva que mejor se adapta a los datos. Como se observará por el dibujo, no se produce una desintegración estructural espontánea en pro-



- porciones del 50% en peso de la muestra, cuando el tamaño de las cristalitas del tripolifosfato sódico granular es inferior a 32 micras aproximadamente. Al objeto de evaluar los datos, el inhibidor de desarrollo cristalino se considera satisfactorio si permanece sobre la criba de 20 mallas más del 50% en peso.
- 5.

-N O T A-

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA DESINTEGRACION ESPONTANEA DEL TRIPOLIFOSFATO SODICO GRANULAR", caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
20. 1ª.- Procedimiento para inhibir la desintegración espontánea del tripolifosfato sódico granular, caracterizado porque se calienta una mezcla de fosfato sódico a temperaturas superiores a 350°C aproximadamente, para formar tripolifosfato sódico, con
25. adición de una cantidad efectiva de un inhibidor de desarrollo cristalino al fosfato sódico precursor, para evitar el desarrollo de cristalitas de tripolifosfato sódico en el citado producto granular, que sean superiores a unas 35 micras, recuperándose un
30. producto en el que es sustancialmente reducida la



desintegración estructural espontánea.

5. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho inhibidor de desarrollo cristalino es un compuesto que suministra iones seleccionados entre el grupo consistente en: cationes monovalentes que poseen radios iónicos superiores a 0,95 angstrom aproximadamente; cationes divalentes que poseen radios iónicos inferiores a 1,00 angstrom aproximadamente; y, aniones seleccionados entre el grupo consistente en fluoruro, sulfato, silicato y borato.

15. 3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los cationes monovalentes son seleccionados entre el grupo consistente en potasio, rubidio, cesio, cobre, plata, oro, galio, indio y talio y los cationes divalentes son seleccionados entre el grupo consistente en berilo, magnesio, calcio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc, rodio, paladio, cadmio y platino.

20. 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho inhibidor de desarrollo cristalino se adiciona en una proporción de hasta el 10% molar aproximadamente de dicho tripolifosfato sódico.

25. 5a.- "Procedimiento para inhibir la desintegración espontánea del tripolifosfato sódico granular", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

30. Esta memoria consta de dieciocho hojas es



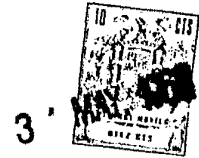
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 MAY. 1968

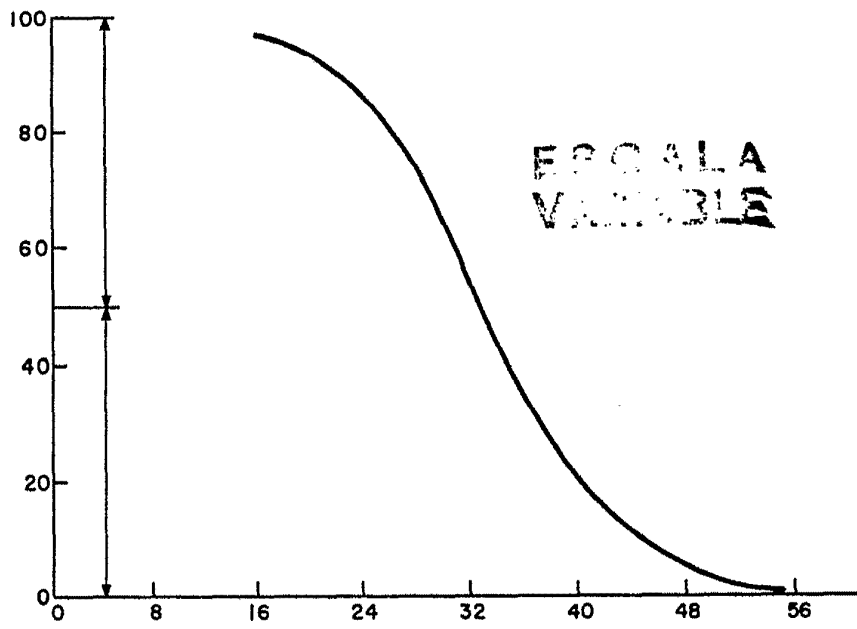
FMC CORPORATION

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink is written over the typed text. The signature consists of several overlapping loops and a long vertical stroke at the end.



3'



31 MAY. 1968

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
n. p. Fernando F. Hernández Ruiz