

372.060



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASIFICACION	608
REGISTRARSE	B K

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en Knapsack  
bei Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO  
Y DISPOSITIVO PARA PREPARAR FÓSFORO ROJO DE  
GRANO FINÍSIMO"

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para pre-  
parar fósforo rojo de grano finísimo, en que una suspensión  
de fósforo rojo y agua es transportada desde una zona de reser-  
va de filtración a una zona de filtración, y la torta de fil-  
tración, liberada parcialmente de agua en la zona de filtra-  
ción, es llevada a una zona de secado, en donde la torta de  
5 filtración es secada.

En los últimos tiempos se ha pasado a reemplazar  
lana de vidrio y similares, en calidad de sustancias amorti-  
10 guadoras del calor, por espumas orgánicas. Para esto, se  
ofrece especialmente espuma de poliuretano. Sin embargo, sus



posibilidades de utilización son por el momento todavía limita-  
das, dado que la espuma de poliuretano no tratada es fácilmen-  
te inflamable y continúa quemándose. La continuación de la  
combustión es inhibida si al poliuretano se añade, antes del  
5 espumado, fósforo rojo de grano finísimo. Un fósforo rojo  
con dicho grano de finura no se obtiene en el procedimiento  
hasta ahora usual. Además de esto, el fósforo rojo seco no  
puede ser molido adicionalmente, a causa del peligro de ex-  
plosión.

10 Según un procedimiento usual, se calienta lenta-  
mente a aproximadamente 260°C, en el espacio de horas, fósfo-  
ro amarillo anhidro en un molino de bolas cerrado, teniendo  
lugar la reacción exotérmica para formar fósforo rojo. Des-  
pués de terminar la reacción, se sigue moliendo sin calenta-  
15 miento. Después de enfriar se muele nuevamente después de  
añadir agua. La suspensión resultante en este caso de fósfo-  
ro rojo en agua es llevada a una zona de reserva de filtrado,  
desde donde es bombeada a la zona de filtración. La torta de  
filtración que se forma en la zona de filtración pasa a una  
20 zona de secado, después de atravesar la cual resulta como  
producto acabado en forma de fósforo rojo. Sin embargo, este  
fósforo rojo es de grano comparativamente grueso, con un ta-  
maño de grano por encima de 50 a 100  $\mu$ . No obstante, fósforo  
rojo con dicha granulación gruesa no es apropiado como aditi-  
25 vo a espumas orgánicas amortiguadoras del calor, tales como  
especialmente poliuretano, para inhibir la continuación de  
la combustión.



El invento tiene como misión proporcionar un procedimiento del tipo inicialmente citado, con el que no están aparejadas las desventajas antes indicadas, el cual, más bien, está constituido de modo que con su ayuda se llega a fósforo rojo de grano finísimo, el cual es apropiado por ejemplo en  
5 calidad de aditivo a espumas orgánicas amortiguadoras del calor, tales como especialmente de poliuretano, para inhibir la continuación de la combustión. Esto se logra esencialmente, de acuerdo con el invento, moliendo finísimamente la suspensión en agua, resultante en un molino de bolas cargado con fósforo amarillo y agua, a base de fósforo rojo con tamaños de grano dentro del margen de aproximadamente 50 a 100  $\mu$ , antes de su filtración, bajo agitación, hasta tamaños de grano dentro del margen especialmente de aproximadamente 1 a  
10 20  $\mu$ , por ejemplo aproximadamente 10  $\mu$ . De esta manera, se llega a un procedimiento para preparar fósforo rojo de grano finísimo del tipo inicialmente citado, que satisface enteramente la misión del invento. Especialmente, se llega también a un fósforo rojo de grano finísimo con una granulación por debajo de 10  $\mu$ .

El invento consiste además en que la suspensión en primer lugar, desde una zona de reserva preliminar pasa, a través de una zona preliminar agitada a fondo y de una zona de molienda agitada a fondo, a la zona de reserva de  
25 filtración.

Además, el invento prevé que la torta de filtración sea secada indirectamente con vapor de agua caliente a



aproximadamente 150°C.

Además de esto, es esencial según el invento que una parte de la suspensión de la zona preliminar vuelva a la zona de reserva preliminar. En este caso se trata generalmente de una porción muy pequeña de la suspensión, a saber de la porción a partir de la cual se ha sedimentado el fósforo rojo en la zona preliminar y que ya no es fluidificada por el mecanismo de agitación allí situado.

Por las mismas consideraciones, lo dicho anteriormente sirve también para la zona de filtración, desde la cual, también de acuerdo con el invento, una porción de la suspensión vuelve a la zona de reserva de filtración.

Además, el invento concierne a un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento inicialmente descrito, que consta de un depósito de filtración para la suspensión de fósforo y agua, de un filtro rotatorio situado a continuación en el sentido de la corriente, y de un secador para la torta de filtración desprendida de su tambor de filtración mediante una cuchilla rascadora.

Un dispositivo conocido del tipo precedentemente descrito consiste en la disposición sucesiva de un depósito preliminar, de una bomba de alimentación, de un filtro rotatorio con cuchilla rascadora, de un transportador de cadena de artesas o cangilones para la torta de filtración desprendida por rascado, y de un secador de bandejas para el secado de la torta de filtración. Con ayuda de este dispositivo se puede preparar un fósforo rojo con un tamaño de granos



por encima de 50 a 100  $\mu$ , el cual, tal como ya se ha descrito, es inapropiado para la finalidad en cuestión.

Para la preparación de fósforo rojo de grano finísimo con un tamaño de granos por debajo de 10  $\mu$ , es decir para  
5 realizar el procedimiento precedentemente descrito, el nuevo dispositivo según el invento está constituido de modo que, en el sentido de la corriente, están previstos, antes del depósito de filtración, un depósito preliminar, un recipiente preliminar equipado con un mecanismo agitador, y un molino  
10 de bolas equipado con bolas de vidrio de aproximadamente 1 a 2 mm de diámetro y con un mecanismo agitador. Especialmente con el molino de bolas con agitador se puede alcanzar un desmenuzamiento amplísimo, es decir molienda del fósforo rojo presente en la suspensión de fósforo y agua en la fase acuosa.  
15 Aquí se ha de llamar además la atención sobre el hecho de que una molienda del fósforo rojo es posible exclusivamente en la fase húmeda, pero jamás en la fase seca, por ejemplo a continuación del secador, ya que de esta manera se desarrollarían con seguridad reacciones explosivas entre el fósforo  
20 rojo y el oxígeno procedente de la atmósfera exterior presente en cualquier caso al menos en cantidades de vestigios.

El invento precedentemente descrito puede ser modificado también disponiendo, en lugar del filtro rotatorio, entre el depósito de filtración, y el secador, un filtro centrífugo, y a continuación de éste, en conexión en serie, un  
25 recipiente amortiguador. De esta manera, se pueden evitar obstrucciones del filtro rotatorio, que pueden aparecer even-



tualmente a causa del extremado grado de finura del fósforo.

Algunas veces, a causa del comportamiento tixotrópico de la torta de filtración, se puede observar que la introducción de la torta de filtración a través de compuertas o similares dentro del secador no siempre carece enteramente de problemas, ya que especialmente de tiempo en tiempo se puede llegar a obstrucciones o taponamientos de la compuerta o similares. Con el fin de precaverse contra esto, o incluso de no dejar aparecer tales dificultades, de acuerdo con otra característica del invento, se prevé que antes de la carga en el secador esté dispuesta una bomba de pistón rotatorio. En este caso se aconseja además, de acuerdo con el invento, dejar entre cada uno de los dos pistones rotatorios y la caja de la bomba una rendija de aproximadamente 0,5 a 3 mm, especialmente de 1 mm. En lugar de una bomba de pistón rotatorio, puede encontrar utilización dentro del marco del invento también una bomba de tornillo sin fin.

Del modo precedentemente descrito se llega a un dispositivo del tipo en cuestión, en el cual el transporte de la torta de filtración de fósforo tiene lugar de modo violento y estanco a los gases, y por lo tanto no se puede dar lugar a obstrucciones y salidas bruscas de gases.

Con el fin de retirar del recipiente preliminar el fósforo que se ha depositado en la parte inferior del recipiente preliminar y que ya no puede ser fluidificado por el mecanismo de agitación, y de conducirlo nuevamente al procedimiento, además, de acuerdo con el invento, desde el reci-



5 piente preliminar una conducción conduce de retorno al depósi-  
to preliminar, en el cual está dispuesta una válvula de eva-  
cuación, que generalmente solo está débilmente abierta. Con  
ello se logra una continua salida del fósforo sedimentado de  
retorno al depósito preliminar.

Por las mismas consideraciones, también desde la cuba  
de filtro rotatorio una conducción conduce de retorno al de-  
pósito de filtración, en la cual también está dispuesta una  
válvula de evacuación, en general solo débilmente abierta.

10 Además, el invento prevé que el secador esté consti-  
tuído como un secador de tornillo sin fin de paletas planas  
y sea recorrido con vapor de agua caliente a aproximadamente  
150°C.

15 El fósforo rojo de grano finísimo obtenido de acuer-  
do con el procedimiento precedentemente descrito y mediante  
el dispositivo correspondiente, puede encontrar utilización  
en calidad de aditivo para espumas orgánicas combustibles  
amortiguadoras del calor, especialmente espuma de poliuretano.  
También es apropiado como aditivo para la preparación de masas  
20 de moldeo termoplásticas autoextinguibles o ininflamables a  
base de poli(cloruro de vinilo) o a base de copolímeros de  
estireno-acrilonitrilo o butadieno-estireno-acrilonitrilo.  
Además es posible utilizar el fósforo rojo en cuestión para  
revestir por pintado superficies de fricción, especialmente  
25 superficies de fricción de cerillas.



EJEMPLO 1 ( Ejemplo comparativo )

A partir del recipiente de reserva de filtración, se bombea una suspensión en agua de fósforo rojo aproximadamente al 25% en peso, en la cuba de un filtro rotatorio provisto con banda oscilante. La torta desprendida por rascado del tambor del filtro rotatorio, con aproximadamente 30% en peso de agua, cae a un transportador de Redler recorrido con nitrógeno, que lo transporta hasta la entrada de un secador de pisos con atmósfera de nitrógeno. A la salida del secador resulta fósforo rojo anhidro con aproximadamente la siguiente granulaci6n:

80 %	< 40 $\mu$
55%	< 25 $\mu$
30%	< 10 $\mu$

La cuba del filtro rotatorio, despu6s de algunas horas debe ser liberada, vaci6ndola, del f6sforo rojo sedimentado.

EJEMPLO 2 ( Ejemplo de acuerdo con el invento )

A partir del recipiente de reserva preliminar, una suspensi6n en agua de f6sforo rojo aproximadamente al 35% en peso es bombeada al recipiente preliminar provisto con un agitador intenso. Por el fondo del recipiente preliminar a trav6s de una v6lvula poco abierta el f6sforo rojo que se ha sedimentado vuelve continuamente al recipiente de reserva preliminar; lo mismo ocurre con el rebose del recipiente preliminar.

Con ayuda de una bomba de tornillo sin fin,



la suspensión es impulsada a presión desde el recipiente de reserva, por abajo, a través de un molino de bolas con mecanismo agitador. La suspensión molida en húmedo pasa después al recipiente de reserva de filtración, desde el cual es bombeada a la cuba de un filtro rotatorio. La cuba está provista en el fondo con una evacuación que ha de ser estrangulada, de modo que aquí no se puede sedimentar nada de fósforo rojo; un rebose cuida de proporcionar una profundidad de inmersión siempre igual del tambor de filtración. La torta de filtración desprendida por rascado, con aproximadamente 30% de agua adherida, cae a un secador de tornillo sin fin de paletas planas, recorrido con nitrógeno, al cual el fósforo rojo abandona en estado anhidro, con un tamaño de granos de 97 a 100% menor de 10  $\mu$ , según la cantidad de suspensión introducida en el molino de bolas con mecanismo agitador.

En los dibujos está representado, a modo de ejemplo y esquemáticamente, el invento. Este no se limita a las formas de realización representadas; más bien, son posibles otras modificaciones dentro del marco del invento.

La figura 1 muestra una primera forma de realización del invento y

La figura 2 muestra otra nueva forma de realización de acuerdo con el invento.

A través de la entrada 1, para suspensión de fósforo y agua, el depósito preliminar 2, provisto con mecanismo de agitación, es mantenido continuamente al menos parcialmente lleno con la suspensión de fósforo y agua. A través de la bomba



3 la suspensión es conducida a presión a la conducción 4,  
desde la cual llega al recipiente preliminar 6 equipado con  
el mecanismo de agitación 5. Desde el recipiente preliminar  
6, una conducción de rebose 7 y una conducción de evacuación  
5 8 conducen de retorno al depósito preliminar. En la conducción  
de evacuación 8 está prevista una válvula de evacuación 9, que  
en general está continuamente sólo débilmente abierta. Esto se  
efectúa así especialmente porque con ello el fósforo rojo sedi-  
mentado en la parte inferior del recipiente preliminar 6, que  
10 ya no puede ser fluidificado por el mecanismo de agitación 5,  
puede llegar de retorno al depósito preliminar 2. Desde el  
recipiente preliminar 6, la suspensión pasa a la conducción  
10, desde la cual, a través de la bomba 11 y de la conduc-  
ción 12, llega al molino de bolas con mecanismo de agita-  
15 ción 14 equipado con el mecanismo de agitación 13 y con  
bolas de vidrio, no representadas con más detalle, de 1 a  
2 mm de diámetro. La suspensión abandona el molino de bolas  
con mecanismo de agitación 14, después de atravesar un ta-  
miz, a través de la salida 15 y llega a través de la conduc-  
20 ción 16 al depósito de filtración 17 provista con mecanismo de  
agitación. Desde aquí, la suspensión es bombeada, a través  
de la bomba 18 y de la conducción 19, a la cuba de filtro  
rotatorio 20. Desde la cuba de filtro rotatorio 20, la con-  
ducción de rebose 21 y la conducción de evacuación 22 condu-  
25 cen, a través de la conducción 23, de retorno al depósito  
de filtración 17. En la conducción de evacuación 22 está dis-  
puesta una válvula de evacuación 24, que en general está



continuamente sólo débilmente abierta.

La torta de filtración, que resulta en el tambor de filtro rotatorio 25, es desprendida del tambor de filtro rotatorio 25 por rascado con la cuchilla rascadora 26 y llega, a través del tubo de caída 27 y de la bomba de pistón rotatorio 29, al secador 28. En este caso se aconseja configurar el secador 28 como secador de tornillo sin fin de paletas planas (por ejemplo del tipo Solidaire), y recorrerlo con vapor de agua caliente a aproximadamente 150°C. Por la descarga 30 del secador 28 se puede retirar el fósforo rojo seco.

De acuerdo con una forma de realización preferida según la figura 2, la conducción 19 conduce al filtro centrífugo 32 equipado con las placas 31, el cual es accionado a través del engranaje de transmisión 33 por el motor 34. Por debajo del filtro centrífugo 32 está dispuesta la salida para filtrado 35. La conducción 36 para la torta de filtración conduce desde el filtro centrífugo 32 al recipiente amortiguador 38 provisto con el dispositivo agitador 37. Desde aquí, la torta de filtración pasa, a través de la conducción 27 y de la bomba de pistón rotatorio o de la bomba de tornillo sin fin 29, al secador 28. En calidad de bomba de pistón rotatorio se aconseja una en la cual, entre cada uno de los dos pistones rotatorios y la caja de la bomba, esté presente una rendija de aproximadamente 0,5 a 3 mm, especialmente de 1 mm.



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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento para preparar fósforo rojo de grano finísimo, caracterizado porque la suspensión en agua, que resulta en un molino de bolas cargado con fósforo amarillo y agua, a base de fósforo rojo con tamaños de grano en el margen de aproximadamente 50 a 100  $\mu$ , es molida finísimamente hasta tamaños de grano dentro del margen de 1 a 20  $\mu$ , bajo agitación, antes de su filtración.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, estando previsto que una suspensión de fósforo rojo y agua es transportada desde una zona de reserva de filtración a una zona de filtración, y la torta de filtración parcialmente liberada de agua en la zona de  
15 filtración es llevada a una zona de secado, en donde la torta de filtración es secada, se establece que la suspensión, en primer lugar, desde una zona de reserva preliminar, pása a través de una zona preliminar agitada a fondo y a través de una zona de molienda agitada a fondo, a la zona de reser-  
20 va de filtración.

3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una parte de la suspensión vuelve desde la zona preliminar a la zona de reserva preliminar.

25 4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una parte de la suspensión vuelve desde la zona de filtración a la zona de reserva de filtración.



5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la torta de filtración es secada indirectamente con vapor de agua caliente a aproximadamente 150°C.

5                   6.- Dispositivo para llevar a cabo el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, estando provisto de un depósito de filtración para la suspensión de fósforo y agua, de un filtro rotatorio situado a continuación en el sentido de la corriente, y de un secador para la torta de filtración desprendida de su tambor de  
10 filtro rotatorio por rascado mediante una cuchilla rascadora, se establece que en el sentido de la corriente, antes del depósito de filtración están previstos: un depósito preliminar, un recipiente preliminar equipado con un mecanismo  
15 agitador, y un molino de bolas equipado con bolas de vidrio de 1 a 2 mm de diámetro y con un mecanismo agitador.

                  7.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque en lugar del filtro rotatorio están dispuestos entre el depósito de filtración y el secador, un filtro  
20 centrífugo y a continuación de éste, en conexión en serie, un recipiente amortiguador.

                  8.- Dispositivo según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes de la carga en el secador está dispuesta una bomba de pistón rotatorio.

25                   9.- Dispositivo según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre cada uno de los dos pistones rotatorios y la caja de la bomba está presente una rendija



de aproximadamente 0,5 a 3 mm, especialmente de 1 mm.

10.- Dispositivo según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes de la carga en el secador está dispuesta una bomba de tornillo sin fin.

5                   11.- Dispositivo según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, desde el recipiente preliminar, una conducción conduce de retorno al depósito preliminar, en el cual está dispuesta una válvula de evacuación en general sólo débilmente abierta.

10                   12.- Dispositivo según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque desde la cuba del filtro rotatorio, una conducción conduce de retorno al depósito de filtración, en el cual está dispuesta una válvula de evacuación en general sólo débilmente abierta.

15                   13.- Dispositivo según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el secador está configurado como secador de tornillo sin fin de paletas planas y está recorrido por vapor de agua caliente a aproximadamente 150°C.

20                   14.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión es molida finísimamente hasta tamaños de grano dentro del margen de aproximadamente 10  $\mu$ .

15.- PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA PREPARAR FÓSFORO ROJO DE GRANO FINÍSIMO.

25                   Tal como se describe y reivindica en la presente



Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

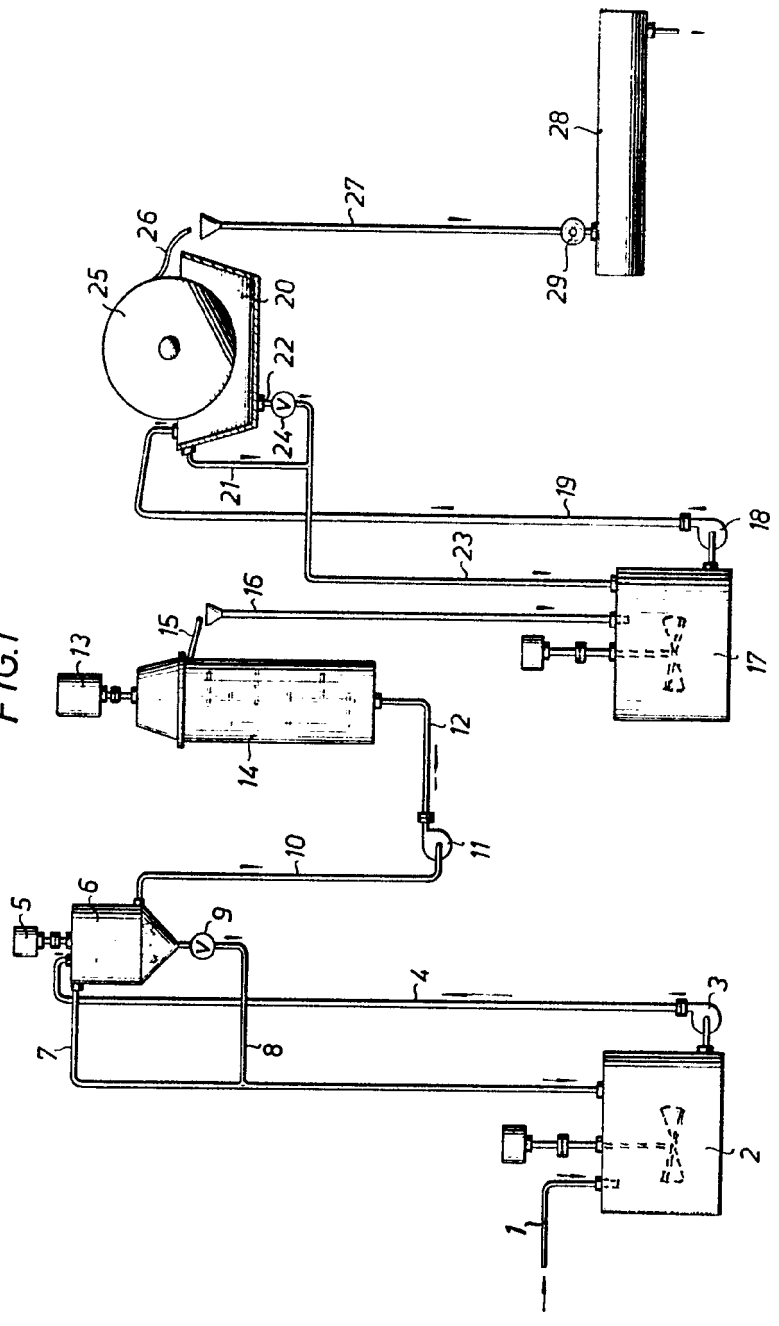
Madrid, 30 SEP. 1969

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS  
P.P.

A handwritten signature in dark ink, written over the typed name 'CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS'. The signature is stylized and cursive.

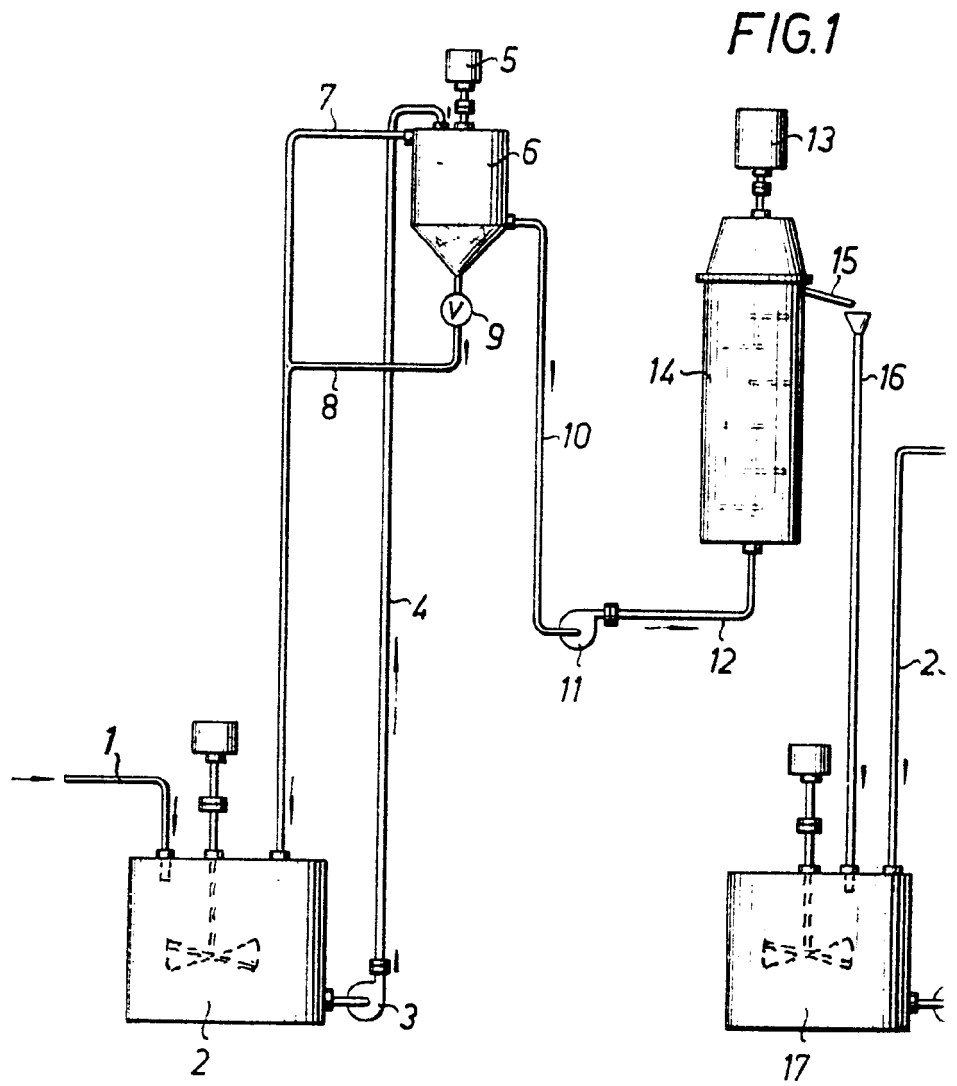


FIG 1



Escala variable

Madrid, 30 Septiembre 1969

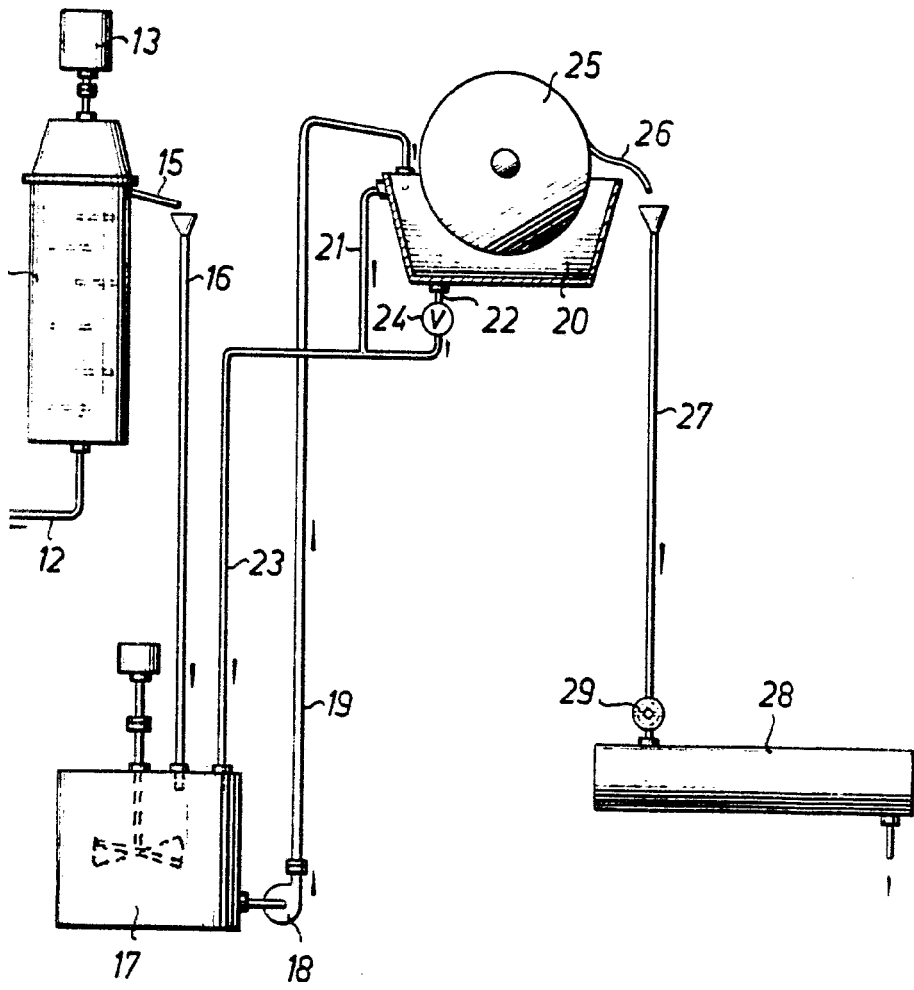


Escala variable

30 SEP 1969



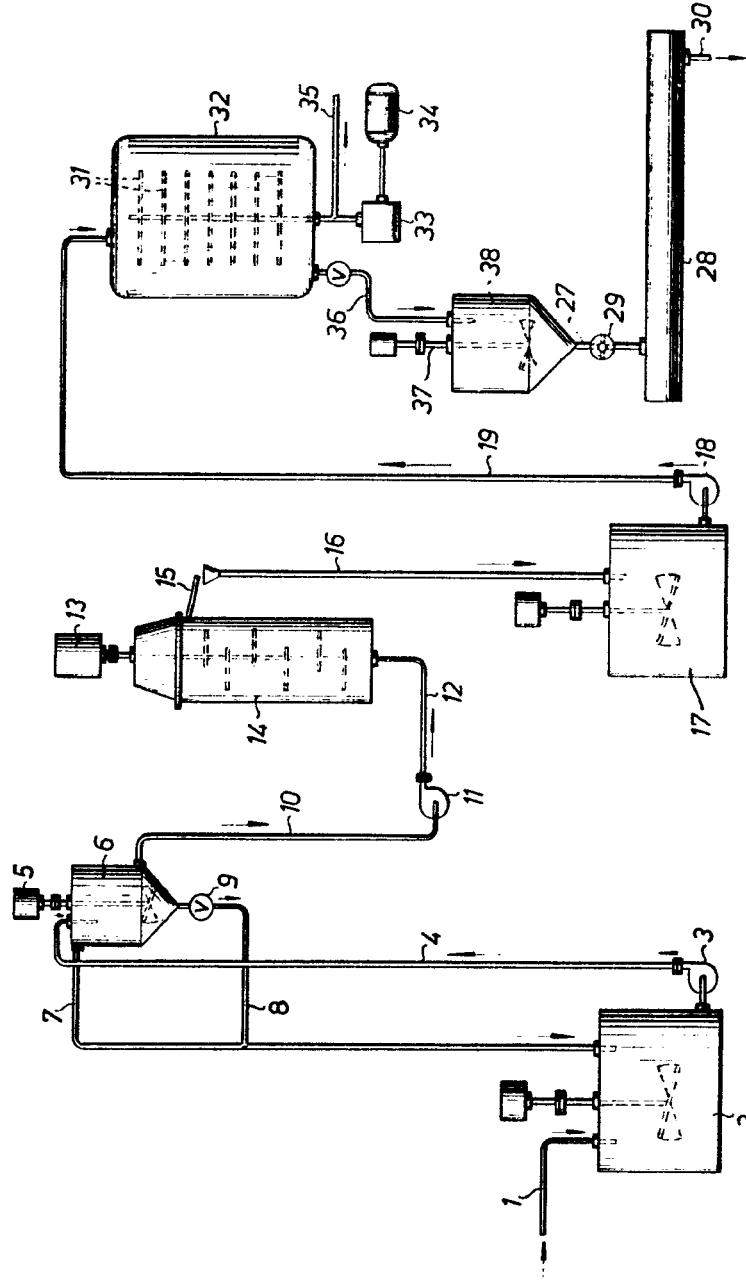
FIG.1



Madrid, 30 Septiembre 1969



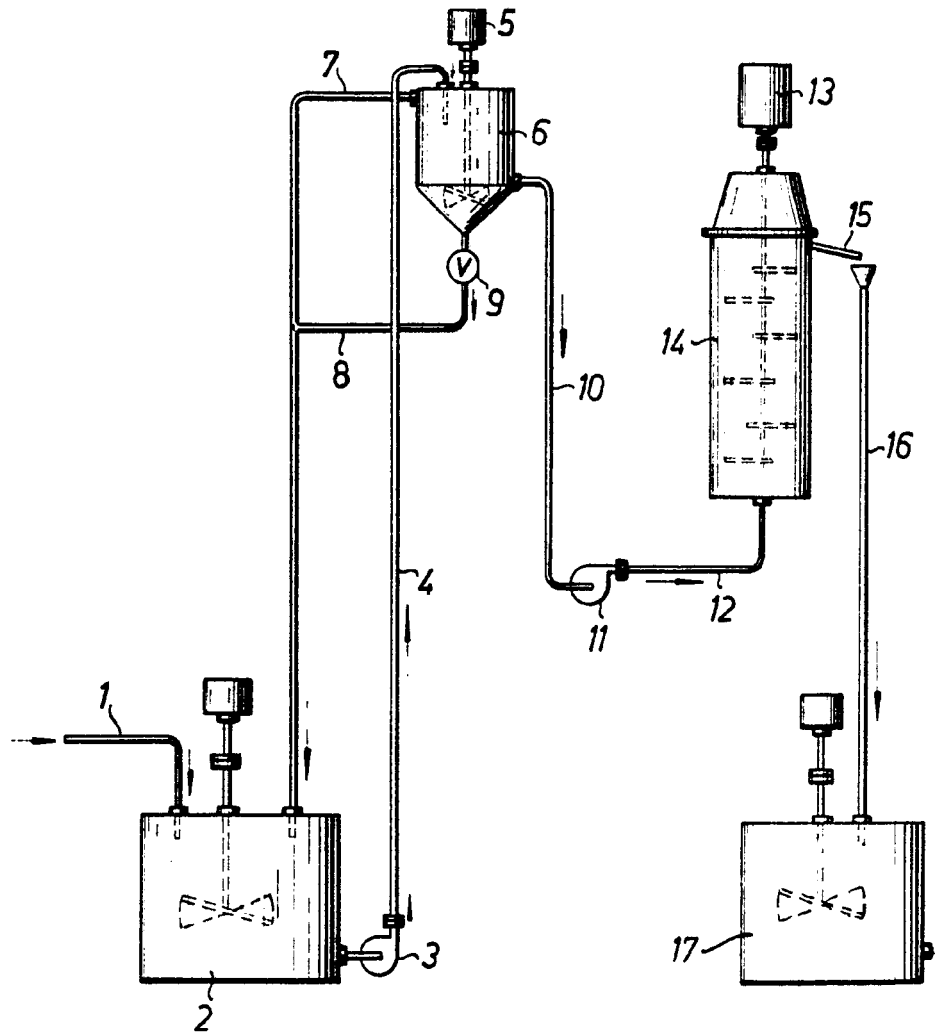
FIG. 2



BRADY VAN DYKE

MAILED, 30 SEPTEMBER 1960

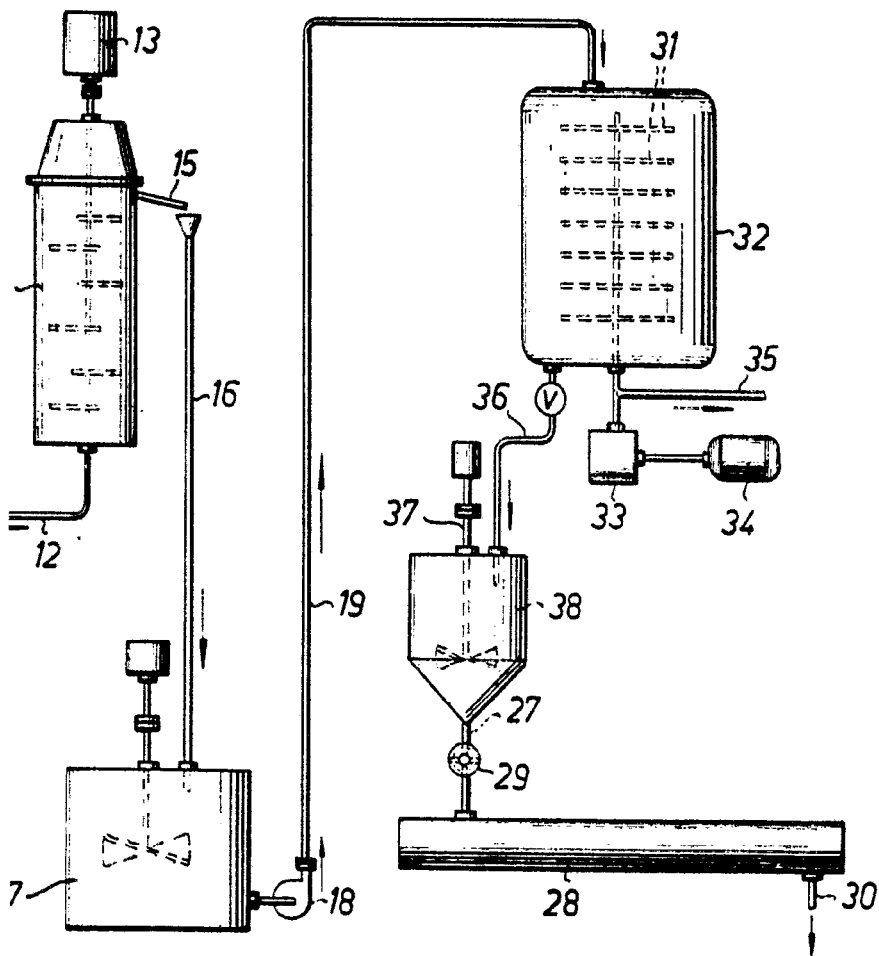
FIG. 2



Escala variable



FIG. 2



Madrid, 30 Septiembre 1960