



413746

413740

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack
bei Köln (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO
PARA LA PREPARACION DE FOSFATOS DE ALUMI
NIO CONDENSADOS".

Int. Cl.: <u>C01B33/C03C</u> -----ooo000ooo-----
--

El presente invento concierne a un procedimiento pa-
ra la preparación de fosfatos de aluminio condensados, que tie-
nen una proporción molar de P_2O_5 : Al_2O_3 igual o mayor que
1,5 : 1, preferiblemente de 2 a 3 : 1, con propiedades físicas
en parte nuevas.

5

Los fosfatos de aluminio condensados cristalinos son
conocidos desde hace largo tiempo de la bibliografía. Así, F.
D'Yvoire en Bull. Soc. Chim. France 1962, páginas 1237 y si-
guientes, ha caracterizado un tetrametafosfato de aluminio con
la composición $Al(PO_3)_3$ con anión de forma anular (A) así como
cuatro polifosfatos de cadena larga, asimismo de la composición
 $Al(PO_3)_3$ (B, C, D, E), con ayuda de sus espectros específicos
de rayos X. Para la preparación de estos fosfatos condensados

10

413746



5 conocidos , D'Yvoire prescribe forzosamente el mantenimiento de una proporción molar de P_2O_5/Al_2O_3 de 4 hasta 15 a 1, es decir se debe trabajar en la solución de partida con un considerable exceso de P_2O_5 . Además, el modo de preparación prescrito por D'Yvoire tampoco es apropiado por causa de los largos tiempos de reacción, que deben ascender a varias horas, que son necesarios para la producción de fosfatos de aluminio condensados a gran escala técnica.

10 En la memoria de publicación alemana número 1.767.460 se ha descrito un procedimiento para la preparación de fosfatos de aluminio condensados de acuerdo con el cual se hacen reaccionar en agua polifosfatos de metal alcalino solubles, condensados en forma de cadenas o de anillos, con sales de aluminio solubles, y los fosfatos de aluminio condensados resultantes son separados por filtración, lavados, secados y atemperados a temperaturas entre 300 y 600°C. En este modo de trabajo conocido es desventajoso el hecho de que para ello se necesitan sustancias de partida relativamente caras, tales como sulfato de aluminio, nitrato de aluminio o alumbre de aluminio y potasio así como fosfatos de sodio condensados, por ejemplo difosfato tetrasódico, trimetafosfato sódico, hexametafosfato sódico o tetrafosfato hexasódico. Además, en este procedimiento son necesarios largos períodos de secado del precipitado separado (aproximadamente 24 horas), así como a continuación de ello un atemperamiento durante varias horas del producto secado.

Además es sabido que de los fosfatos de aluminio con



413746

densados hasta el momento conocidos la modificación de cadena larga $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ B puede ser empleada como endurecedor de masillas de vidrio soluble, mientras que el compuesto: $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ A carece totalmente de esta propiedad.

5 Objeto de la memoria de patente alemana 1.252.835 es la utilización de fosfatos de aluminio condensados para el endurecimiento de masillas de vidrio solubles. En este caso se obtienen los fosfatos de aluminio condensados concentrando por evaporación hasta sequedad soluciones de fosfato de aluminio, y sometiendo los ortofosfatos de aluminio obtenidos
10 a un tratamiento térmico en dos etapas a diferentes temperaturas.

Tal modo de trabajo es muy costoso. Así, los ortofosfatos que resultan en primer término, durante el tratamiento
15 térmico en dos etapas de estos ortofosfatos que es forzosa-mente necesario a continuación, deben recorrer un programa de calentamiento que ha de ser observado dentro de estrechos límites. Pequeñas desviaciones de los parámetros de este programa desde los valores óptimos conducen a fuertes oscilaciones
20 de calidad del producto final. Si, por ejemplo, se debe preparar la sustancia $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ B, una velocidad de calentamiento demasiado grande en la primera etapa del atemperamiento conduce a una formación casi exclusiva de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ A. La situación del margen crítico de temperaturas depende de la composición del
25 ortofosfato de aluminio utilizado y puede ser determinada sólo mediante métodos termogravimétricos o termoanalíticos diferenciales, lo cual complica aún más el procedimiento. Finalmen



te, los fosfatos condensados resultan en este procedimiento en forma muy gruesa, de manera que se debe disponer a continuación una etapa de trituración y/o de molienda.

5 El presente invento tuvo por lo tanto la misión de preparar, a partir de sustancias de partida baratas, tales como por ejemplo, hidrato de alúmina y ácido fosfórico, con ayuda de un procedimiento continuo muy sencillo, dependiendo de la finalidad de utilización, diferentes fosfatos de aluminio condensados.

10 En particular, el presente invento consiste en que se transforman soluciones o suspensiones de ortofosfato de aluminio con una proporción molar de $P_2O_5 : Al_2O_3$ correspondiente a la del producto final, en una torre, mediante secado por pulverización a temperaturas por encima de $250^{\circ}C$, directamente en los fosfatos de aluminio condensados. En este
15 caso, para la preparación de fosfatos de aluminio condensados amorfos a los rayos X con una densidad aparente entre 50 y 200 g/l las soluciones o suspensiones son pulverizadas a través de una llama, estando las temperaturas en la torre entre 250
20 y $700^{\circ}C$ y en los gases de escape entre 100 y $500^{\circ}C$. En otro caso, las soluciones o suspensiones son sometidas a un secado por pulverización con gases calientes a temperaturas de 250 a $700^{\circ}C$.

25 Si los fosfatos de aluminio condensados deben ser apropiados como endurecedores de fraguado rápido en masillas de vidrio soluble, el secado por pulverización de las soluciones o suspensiones se efectúa a temperaturas entre 300 y $400^{\circ}C$.



Por el contrario, para la preparación de fosfatos de aluminio condensados que son apropiados como endurecedores de fraguado lento en masillas de vidrio soluble, las soluciones o suspensiones deben ser secadas por pulverización a temperaturas entre 400 y 600°C.

Se obtienen fosfatos de aluminio, que en calidad de agentes endurecedores en masillas de vidrio soluble hacen fraguar a éstas en un tiempo deseado, secando por pulverización las soluciones o suspensiones a temperaturas entre 300 y 400°C y atemperando a continuación el producto secado por pulverización obtenido. Así, se obtienen fosfatos de aluminio condensados que hacen fraguar las masillas citadas en 10 a 50 minutos, si el producto secado por pulverización se atempera durante 10 a 60 minutos a temperaturas entre 400 y 600°C, escogiéndose la temperatura tanto más alta cuanto más largo deba ser el tiempo de fraguado del agente endurecedor dentro de los límites citados, y el tiempo de atemperamiento se escoge tanto más corto cuanto más corto deba ser el tiempo de fraguado del agente endurecedor.

Se ha manifestado ahora que los fosfatos de aluminio condensados preparados de acuerdo con el invento son sobresalientemente apropiados como agentes endurecedores para masillas de vidrio soluble de por sí conocidas. Este hecho es tanto más sorprendente cuanto que el técnico en la materia podía deducir de la memoria de patente alemana 1.252.835 que en el caso de calentarse rápidamente soluciones de ortofosfato de aluminio, es decir en el caso de llevar a cabo la condensación



orillando la etapa del ortofosfato de aluminio sólido así como la primera etapa de atemperamiento, no se obtendría ningún compuesto útil como agente endurecedor. Las soluciones o suspensiones de fosfato de aluminio pueden ser preparadas de manera de por sí conocida haciendo reaccionar hidrato de alúmina con ácido fosfórico, escogiéndose las correspondientes cantidades dependiendo de la proporción deseada de P_2O_5/Al_2O_3 en el producto final. La realización del procedimiento de acuerdo con el invento no está limitada a ningún tipo especial de torre de pulverización. Así, pueden utilizarse dispositivos en los cuales la solución es pulverizada a través de una corona o cono de llamas generado por ejemplo mediante quemadores de gases; o los gases calientes son generados en cámaras de combustión situadas fuera de la torre y luego entran en contacto en isocorriente o en contracorriente con el producto de partida pulverizado. En lugar de por medio de un costoso análisis de longitud de cadena, el grado de condensación de los productos finales puede determinarse de manera sencilla mediante medición de la pérdida por calcinación que ha aparecido en el transcurso de 2 horas a 600°C.

Los productos preparados de acuerdo con el invento eran hasta el momento desconocidos en parte. Mientras que los fosfatos de aluminio condensados de modo correspondiente al estado conocido de la técnica son cristalinos y tienen una densidad aparente de aproximadamente 800 a 1000 g/l, las sustancias obtenidas por pulverización a través de una llame de



acuerdo con el procedimiento del invento son amorfas a los rayos X y tienen densidades aparentes entre 50 y 200 g/l.

Las ventajas del presente invento consisten sobre todo en que se ha hecho posible por primera vez preparar con elevados rendimientos de espacio-tiempo fosfatos de aluminio condensados en un procedimiento no costoso técnicamente y continuo. El procedimiento, además de ello, es tan flexible que pueden prepararse de modo específico productos especialmente apropiados para una finalidad de utilización especial. Si, por ejemplo, deben producirse agentes endurecedores para masillas de vidrio soluble, los tiempos de endurecimiento de las masillas pueden modificarse dentro de amplios límites por variación de las condiciones de preparación de los polifosfatos de aluminio empleados como agentes endurecedores.

Otra ventaja más del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que no es forzosamente necesario un atemperamiento ulterior de los productos. No obstante, a elección, la condensación en la torre de pulverización puede llevarse a cabo a una temperatura relativamente baja, y a continuación de esto se puede realizar de modo continuo un tratamiento térmico ulterior, por ejemplo en un tubo rotatorio. También es ventajoso el hecho de que los productos preparados de acuerdo con el invento resultan ya con una gran finura de grano de manera que no es necesaria ninguna molienda para muchas finalidades de utilización. Por lo demás, además del empleo como agente endurecedor, se aconseja hacer uso de los



productos de acuerdo con el invento, a causa de su densidad aparente en parte, extraordinariamente pequeña, como materiales de carga, agentes espesantes, etc.

Los siguientes Ejemplos deben explicar el presente invento.

5

EJEMPLO 1

En un recipiente con mecanismo agitador rodeado con envolvente se calentaron a 80°C mediante vapor 480 kg de ácido fosfórico con 78,5% en peso de H_3PO_4 . Bajo agitación se añadió al ácido fosfórico una suspensión de 100 kg de hidrato de alúmina en 100 kg de agua con una velocidad tal que la temperatura permaneció en aproximadamente 80°C. La solución transparente formada de fosfato de aluminio tenía una proporción molar de Al_2O_3/P_2O_5 de 1:3.

10

15

Por cada hora se pulverizaron 80 litros de esta solución de fosfato de aluminio en isocorriente a través de una corona de llamas generada por quemadores de gas. La temperatura del gas dentro de la torre se encontraba entre 400 y 470°C, y la temperatura del aire de escape era de 350°C. Por hora se extrajeron 70 kg de fosfato de aluminio condensado, que era amorfo a los rayos X y cuya pérdida por calcinación después de 2 horas a 600°C era de 3,9% en peso, lo cual correspondía a un grado de condensación de aproximadamente 5.

20



413746

Un análisis granulométrico de este producto proporcionó la siguiente distribución de tamaños de grano:

	> 500 μ	1,6 % en peso
	> 400 μ	2,6 % en peso
5	> 300 μ	6,7 % en peso
	> 200 μ	15,9 % en peso
	> 100 μ	40,5 % en peso
	< 100 μ	59,5 % en peso

La densidad aparente era de 145 g/l.

10 Con el fin de ensayar si este producto es apropiado sin atemperamiento ulterior como agente endurecedor para masillas de vidrio soluble, se le empleó en una masilla con la siguiente composición:

	Polvo fino de cuarzo	68,9 partes
15	Vidrio soluble potásico ($K_2O:SiO_2 = 1:1,88$)	28,3 partes
	Fosfato de aluminio condensado	2,8 partes

En la siguiente recopilación pueden observarse los resultados, estando indicadas al mismo tiempo las exigencias que deben cumplirse para una masilla resistente a los ácidos.

	<u>Valores necesarios</u>	<u>Resultado logrado</u>	
20	Tiempo de endurecimiento	50 - 70 minutos	50 minutos
	Dureza Shore D*) después de 24 horas	> 20	50
25	Resistencia al agua, aparecida después de almacenamiento al aire	después de <14 días	después de 8 días

30 Se manifiesta por lo tanto que el producto preparado constituye, sin tratamiento térmico ulterior adicional, un excelente agente endurecedor para masillas resistentes a los ácidos.

413746



*) La dureza Shore fue determinada, igual que en los siguientes Ejemplos, después de 24 horas de acuerdo con la norma DIN 53.505 o la norma ASTM D 1484.

EJEMPLO 2

5 100 kg de hidrato de alúmina fueron añadidos, en
suspensión con 100 kg de agua, tal como se describe en el
Ejemplo 1, a 400 kg de ácido fosfórico con 78,5% de H_3PO_4 . La
proporción molar de Al_2O_3/P_2O_5 de la solución era de 1 : 2,5.

10 Esta solución de fosfato de aluminio fue pulveri-
zada a través de una corona de llamas con un caudal de 135
litros/hora. La conducción de la variación de temperaturas fue
ajustada de modo tal que la temperatura de la torre era por
arriba de 380°C, por abajo de 390°C y la temperatura del aire
de escape de 160°C. Por cada hora se pudieron retirar de la

15 torre 110 kg de un fosfato condensado, que tenía una densidad
aparente de 160 g/l y una pérdida por calcinación después de
2 horas a 600°C de 6,4% en peso, lo cual corresponde a un gra-
do de condensación de aproximadamente 3. Una masilla de vi-
drio soluble, que había sido formulada con esta sustancia co-

20 mo agente endurecedor (68,9 partes de polvo fino de cuarzo,
28,3 partes de vidrio soluble, 2,8 partes de agente endurece-
dor), era endurecida en el espacio de pocos minutos. Por atem-
peramiento del fosfato de aluminio condensado se pudo hacer
variar dentro de amplios límites el tiempo de endurecimiento

25 de la masilla de vidrio soluble, tal como lo muestra la si-
guiente recopilación, la cual contiene también los resultados

413746



de ensayo en lo que se refiere a la dureza y a la resistencia al agua.

	Condiciones de atemperamiento		Tiempo de en durecimiento	Dureza Shore D después de 24 horas	Resistencia al agua
	Tiempo	Temperatura			
5	0 minutos	----	7 minutos	No determinada	No determi- nada
	15 minutos	500°C	30 minutos	75	Después de 8 días
	30 minutos	500°C	45 minutos	70	Después de 8 días
	60 minutos	500°C	60 minutos	55	Después de 8 días

EJEMPLO 3

10 En una torre se pulverizaron por hora 20 litros de una
solución de fosfato de aluminio de acuerdo con el Ejemplo 2
en isocorriente con aire calentado en una cámara de combus-
tión. La temperatura del aire caliente a la entrada en la to-
15 rre era de 330°C y la temperatura del aire de escape era de
215°C. El producto, que era retirado continuamente de la to-
rre, tenía una pérdida por calcinación de 10,5% en peso des-
pués de 2 horas a 600°C (lo que corresponde a un grado de con-
densación de aproximadamente 2) y una densidad aparente de
840 g/l. Por atemperamiento ulterior durante una hora a 500°C
20 se obtuvo un fosfato de aluminio condensado con muy buenas
propiedades de endurecimiento.

EJEMPLO 4

Una solución de fosfato de aluminio de acuerdo con

413746



el Ejemplo 2 fue pulverizada a través de una corona de llamas en una cantidad de 80 litros/hora. Las temperaturas en la torre se encontraban por arriba en 490°C y por abajo en 510°C, mientras que la temperatura del aire de escape era de 410°C. Por cada hora resultaron aproximadamente 70 kg de un fosfato condensado, que tenía una pérdida por calcinación después de 2 horas a 600°C de 1,4% en peso (correspondiente a un grado de condensación de aproximadamente 14). Un análisis granulométrico dió la siguiente distribución de tamaños de grano.

10	> 500 μ	1,1 % en peso
	> 400 μ	6,8 % en peso
	> 300 μ	18,9 % en peso
	> 200 μ	43,5 % en peso
	> 100 μ	76,2 % en peso
15	< 100 μ	23,8 % en peso

La densidad aparente era de 67 g/l.

Una masilla resistente a los ácidos, que fue formulada con este producto no tratado térmicamente de modo ulterior en calidad de agente endurecedor, manifestó los siguientes muy buenos resultados:

20

Tiempo de endurecimiento	55 minutos
Dureza Shore D después de 24 horas	65
Resistencia al agua	después de 10 días



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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento para la preparación de fosfatos de aluminio condensados que tienen una proporción molar de $P_2O_5 : Al_2O_3$ igual o mayor que 1,5 : 1, preferiblemente de 2 a 3 : 1, por tratamiento térmico de ortofosfatos de aluminio, caracterizado porque soluciones o suspensiones de ortofosfato de aluminio con una proporción molar de $P_2O_5 : Al_2O_3$ correspondiente a la del producto final son transformadas
10 en una torre, mediante secado por pulverización a temperaturas por encima de 250°C, directamente en los fosfatos de aluminio condensados.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación de fosfatos de aluminio condensados amorfos a los rayos X con una densidad aparente entre 50 y 200 g/l las soluciones o suspensiones son pulverizadas a través de una llama, siendo las temperaturas en la torre de 250 a 700°C y las temperaturas de los gases de escape de 100 a 500°C.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones o suspensiones son secadas por pulverización con gases calientes a temperaturas de 250 a 700°C.

25 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la preparación

mE



de fosfatos de aluminio condensados, que son apropiados como agentes endurecedores de fraguado rápido en masillas de vidrio soluble, las soluciones o suspensiones son secadas por pulverización a temperaturas entre 300 y 400°C.

5 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la preparación de fosfatos de aluminio condensados, que son apropiados como agentes endurecedores de fraguado lento en masillas de vidrio soluble, las soluciones o suspensiones son secadas por
10 pulverización a temperaturas entre 400 y 600°C.

 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la preparación de fosfatos de aluminio condensados, que como agentes endurecedores en masillas de vidrio solubles hacen fraguar
15 a estas últimas en un tiempo deseado, las soluciones o suspensiones son secadas por pulverización a temperaturas entre 300 y 400°C, y el producto secado por pulverización obtenido es a continuación atemperado.

 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque para la preparación de fosfatos de aluminio condensados, que como agentes endurecedores en masillas de vidrio soluble hacen fraguar a éstas en el espacio de 10 a 50 minutos, el producto secado por pulverización es atemperado durante 10 a 60 minutos a temperaturas entre 400 y 600°C,
20 escogiéndose la temperatura tanto más elevada cuanto más largo deba ser el tiempo de fraguado del agente endurecedor dentro de los límites citados, y el tiempo de atemperamiento se
25

mf

413746

14



escoge tanto más corto cuanto más corto deba ser el tiempo de fraguado del agente endurecedor.

8.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFATOS DE ALUMINIO CONDENSADOS.

5

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

Madrid, 14 ABR 1973