

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en esta presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	10 A1
4.78 946	
FECHA DE PRESENTACION	
26 MAR. 1979	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTEROS AMORFOS SOLIDOS"

**CADUCADO**

71 SOLICITANTE (S)

SOCIEDAD ANONIMA CROS

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Pº de Gracia, 56 BARCELONA

72 INVENTOR (ES)

D. Emilio Tijero Miquel, D. Juan Bladé Piqué y  
D. Emilio Bibián Bibián.

73 TITULAR (ES)

SOCIEDAD ANONIMA CROS

74 REPRESENTANTE

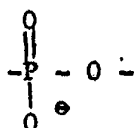
Dª Nª LUISA ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

**POOR QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido el hecho de que el tratamiento térmico aplicado a los derivados nitrogenados del ácido fosfórico conduce a la formación de polifosfatos con un grado de polimerización variable y cuyas moléculas adoptan una estructura lineal, ramificada o cíclica que presenta grupos repetitivos del tipo

5.



10.

donde los oxígenos iónicos electronegativos se encuentran en su totalidad o en su mayor parte ligados a grupos  $\text{NH}_4^+$ .

15.

Diversas comunicaciones y patentes, entre las que se citan como más representativas las pat. U.S. nº. 3.397.035, U.S. nº. 3.976.752, pat. Esp. nº. 365.855, pat. Esp. nº. 367.737 y pat. Esp. nº. 426.418, utilizando como materias primas ortofosfatos mono- y diamónico, y fosfato de urea o sus mezclas, o bien productos a base de ácido fosfórico o polifosfórico con amoníaco y/o urea, señalan que los parámetros determinantes del grado de polimerización, obtenido por dicho tratamiento térmico, son fundamentalmente la composición de la materia prima, la temperatura y el tiempo de estancia para los cuales establecen una amplia gama de valores.

20.

25.

Nuestros estudios pusieron de manifiesto que la obtención de un polímero modificador de la pirolisis en materiales orgánicos sometidos a la acción de un foco térmico intenso, (llama, chispa, etc.,...), capaz de ser formulado industrialmente en sus aplicaciones prácticas, exigía dotar al producto obtenido de unas determinadas características,

30.

que no se podía lograr en la totalidad de las condiciones de tratamiento preconizadas en las patentes aludidas. Dichas características esencialmente consisten en :

- 5. - Poseer un grado de polimerización suficientemente elevado, para conferirle un máximo de insolubilidad en agua.
- Presentar una configuración molecular de tipo lineal, no ramificada, ni cíclica, para que su actividad como modificador de la pirolisis en materiales orgánicos, que depende de la facilidad de ruptura de la cadena polimérica
- 10. bajo la acción del calor, con formación de grupos ácidos libres, no sufriese merma de rendimiento en la proporción, ni en el tiempo. Estos ácidos libres, según Thilo, no se generan de polímeros cíclicos, (metafosfatos en este caso), y en cuanto a los polímeros con cadenas ramificadas, según el mismo
- 15. autor, son muy inestables en solución, por lo que la resistencia a la intemperia de composiciones que los comportasen se deterioraría sensiblemente.
- Presentar una estructura física en polvo, a una granunometría inferior a las  $50 \mu$ , fácilmente fluyente, no
- 20. apelmazable y totalmente blanco, dado que el estado físico de los productos a que se ha de aplicar, (suspensiones, materiales en fusión, etc.), lo que exige para lograr una distribución homogénea, sin interferir al propio tiempo en su coloración.
- 25. - El contenido analítico de  $N_{tot}$  y  $P_2O_5_{tot}$  debe aproximarse sensiblemente a 1 y  $\frac{1}{2}$  mol por ciento respectivamente.
- No presentar pH inferiores a 4 ni superiores a 6 en
- 30. suspensión acuosa, con objeto de evitar problemas de coagulación o degradación en los restantes componentes que participen en su aplicación y reducir a un mínimo su propia trans-

formación prematura a ortofosfatos o, respectivamente, ciclo-  
metafosfatos indeseables.

- Para la obtención de este producto, con las características referenciadas, se parte de un material sólido cristalino; con una granulometría comprendida entre 50 y 300  $\mu$ , que arroja el siguiente análisis :

$N_{tot}$  : 18,4 a 20,2%

$P_2O_5$  tot. : 40,4 a 42,7%

Humedad : 1 a 2%

10. resultante de la reacción entre ácido fosfórico, clarificado previamente, si es preciso, hasta una transparencia total y un compuesto nitrogenado anídico, libre de impurezas insolubles en el ácido. Si estas condiciones no se cumplen se necesita recurrir a la depuración del material sólido formado por recristalización. Asimismo, si su composición analítica presenta un porcentaje de  $N_{tot}$  inferior al mínimo referenciado, hay que elevarlo incorporando un componente sólido capaz de generar  $NH_3$  libre por tratamiento térmico.

15. Un porcentaje en  $N_{tot}$  superior no incide sustancialmente en la calidad del producto, pero revierte perjudicando la economía del proceso.

20. Durante el tratamiento térmico de la citada materia prima se observa que una vez rebasada su temperatura de fusión, (fase endotérmica), comienza una etapa de descomposición exotérmica, con un desprendimiento gaseoso que provoca la espumación del material fundido. La exotermia de esta etapa y el desprendimiento gaseoso cesan al prolongar el tratamiento y la temperatura del producto se nivela con la que está aplicándose.

25. Cuando el citado tratamiento térmico es suficiente para suministrar todo el calor latente de fusión y rebasar el

- 30.

formación prematura a ortofosfatos o, respectivamente, ciclo-  
metafosfatos indeseables.

- Para la obtención de este producto, con las  
características referenciadas, se parte de un material sólido

5. cristalino, con una granulometría comprendida entre 50 y 300  $\mu$ ,  
que arroja el siguiente análisis :

$N_{tot}$  : 18,4 a 20,2%

$P_2O_5_{tot}$  : 40,4 a 42,7%

Humedad : 1 a 2%

10. resultante de la reacción entre ácido fosfórico, clarificado  
previamente, si es preciso, hasta una transparencia total y  
un compuesto nitrogenado amfídico, libre de impurezas insolubles  
en el ácido. Si estas condiciones no se cumplen se necesita re-  
currir a la depuración del material sólido formado por recris-  
talización. Asimismo, si su composición analítica presenta un  
porcentaje de  $N_{tot}$ , inferior al mínimo referenciado, hay que  
elevarlo incorporando un componente sólido capaz de generar  
 $NH_3$  libre por tratamiento térmico.

- Un porcentaje en  $N_{tot}$  superior no incide sustancial-  
mente en la calidad del producto, pero revierte perjudicando  
20. la economía del proceso.

- Durante el tratamiento térmico de la citada materia  
prima se observa que una vez rebasada su temperatura de  
fusión, (fase endotérmica), comienza una etapa de descomposi-  
ción exotérmica, con un desprendimiento gaseoso que provoca  
25. la espumación del material fundido. La exotermia de esta etapa  
y el desprendimiento gaseoso cesan al prolongar el tratamiento  
y la temperatura del producto se nivela con la que está apli-  
cándose.

30. Cuando el citado tratamiento térmico es suficiente  
para suministrar todo el calor latente de fusión y rebasar el

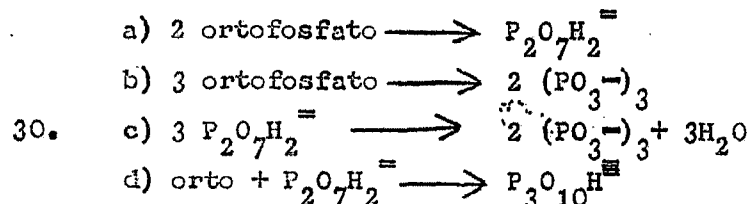
punto de descomposición de la masa, se observa que si bien inicialmente se produce en ella una reducción rápida de la temperatura hasta valores entre 105° y 120°C, dependientes de la proporción de material sólido por unidad de superficie, inmediatamente comienza la fase de descomposición exotérmica que eleva la temperatura con una pendiente brusca a 140° - 160° para proseguir más lentamente hasta rebasar la del recinto que se había estabilizado inicialmente en 240°. La viscosidad de la masa espumada crece sin solución de continuidad.

5. Si el material en tratamiento se deja enfriar, en este momento, a la temperatura ambiente, adquiere una consistencia semisólida, muy adhesivo e inmanejable.

10. Finalmente, a medida que la temperatura de la masa se va nivelando con la del recinto térmico, el desprendimiento gaseoso cede, quedando limitado a la evacuación de gases ocluidos en el producto, que toma el aspecto de costras fácilmente quebradizas y molidables.

15. El análisis cromatográfico pone de manifiesto que durante la fase de descomposición exotérmica se forman piro-, tripoli-, y trimetafosfatos amónicos y, solo ocasionalmente aparecen pequeñas dosis de polímeros más elevadas (hexametáfosfatos). El grado de polimerización es del 75 al 95% y la relación molecular N/P, que inicialmente es del orden de 2,3 pasa a 1,6. El producto en esta etapa es soluble en agua.

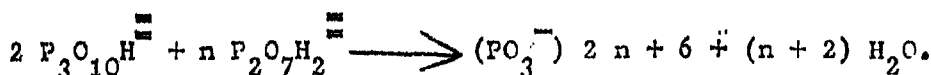
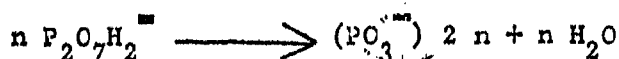
20. El material de partida se descompone siguiendo una serie de transformaciones posibles, que se solapan entre sí, según los esquemas:



El gas generado está constituido fundamentalmente por  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  en proporciones prácticamente equimoleculares, procedentes de la descomposición del grupo amídico, acompañados por vapor de agua. Esta descomposición viene favorecida por el agua que, si bien inicialmente puede ser tomada de la propia humedad de la materia prima, después se genera según la ecuación (c) o se deriva de la propia deshidratación intramolecular (a) y (b).

En la etapa posterior, que requiere el aporte de energía para alcanzar polímeros superiores, se aprecia cronológicamente la desaparición de los polímeros inferiores trimeta- y tripolifosfato, mientras se produce una notable reducción del pirofosfato que, finalmente, también desaparece. El producto final únicamente contiene polímeros con un número de grupos repetitivos, superior a 6, en presencia de residuos mínimos de ortofosfato. El grado de polimerización es mayor que 99% y el análisis químico muestra una relación molar N/P sensiblemente igual a 1, de cuyo nitrógeno más del 95% se encuentra en forma amónica, y el contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  es del orden de 1/2 mol por ciento. El producto es prácticamente insoluble en agua o a lo sumo alcanza una solubilidad entre el 25 y 35%, si una vez micronizado se dispersa al 10% en agua durante 1/2 hora.

Se puede suponer que las transformaciones en esta etapa se orientan hacia la agrupación de los polímeros inferiores antes formados en cadenas más largas.



con la apertura de los ciclonetafosfatos eventualmente formados anteriormente, favorecida, según Thilo, por la presencia del

$\text{NH}_3$ , y reagrupación subsiguiente en cadenas lineales.

Nuestros estudios pusieron de manifiesto la existencia de una estrecha correlación entre la pérdida de peso de la materia prima entrada al tratamiento térmico y el hecho de que

5. el producto obtenido se ajuste a todas las características referenciadas antes. Esta solamente se cumplen cuando dicha pérdida de peso se encuentra comprendida entre el 34 y el 42% y preferentemente entre el 36 y el 40% respecto al producto inicial, necesitando un aporte de energía calorífica para que
10. su temperatura alcance los 200 a 400°C en el estado final y se sostenga en ella un tiempo variable entre 3 minutos y 3 horas.

- Si las pérdidas de peso antes citadas son inferiores al 34%, al producto le falta uniformidad física y química, derivadas de una polimerización defectuosa por insuficiencia en el tratamiento térmico, presenta asimismo una solubilidad en agua superior a la prevista y una plasticidad indeseable que dificulta seriamente su molidurabilidad. Su composición química se encuentra reducida en el porcentaje de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

20. Cuando las pérdidas de peso rebasan el 42% por un tratamiento térmico excesivo en la temperatura y/o en el tiempo, el pH del producto disminuye, se rompen las cadenas lineales en orto y trimetafosfatos según reacciones rápidas de orden cero y, más lentas, de primer orden respectivamente, en opinión
25. de Thilo y, al propio tiempo se originan también según reacciones de primer orden, ciclos de 3 a 4 unidades repetitivas por reagrupación de las cadenas lineales procedentes de la citada ruptura. Esto se ha comprobado mediante análisis cromatográfico. El producto adopta una estructura vítrea con muy alta
30. adhesividad y no es procesable en las aplicaciones previstas.

Estos fenómenos, que ocasionalmente pueden producirse

durante la preparación, por sobrecalentamientos locales, deficiencias de control, etc. y que perjudican la buena marcha del proceso, están provistos en la invención que describimos y se resuelven favorablemente sometiendo el

5. material polimerizado a una etapa de lavado intermedio antes de proceder a su micronización, para lo cual se forma una suspensión gruesa en agua mantenida por agitación, de la cual, en breves minutos, se separa el sólido, decantando, centrifugando o filtrando.
  10. El sólido separado se seca a 100-110°C y se muele en seco bajo caudal controlado para establecer su granulometría u, opcionalmente, se microniza en húmedo en un sistema de molino coloidal, y se procesa en un secadero por atomización.
  15. Las aguas de lavado reciclables una o varias veces, hasta que alcanzan una saturación en  $P_2O_5$  que no conviene rebasen el 15 a 18%, con un contenido en N tot. entre el 3 y 5%, contienen esencialmente una disolución de orto y pirofosfatos con menos dosis de trimetafosfatos. Siendo el
  20. componente piro-, predominante, determina un grado de polimerización en el material disuelto oscilante entre el 55 y el 85% y así, aunque el lavado representa un pérdida de peso en el producto sólido polimerizado del 6 al 10%, dependiendo del grado de deficiencia en el tratamiento térmico, la solución
  25. fluyente presenta muy buenas cualidades para la formulación de abonos líquidos claros, revalorizables con oligoelementos dada su alta capacidad secuestrante para mantenerlos en disolución.
- Esta etapa de lavado constituye una fase del proceso preferente y muy favorable, que se realiza tanto
30. en el caso de que el material resultante de la etapa de polimerización presente una textura física fácilmente molidable o

no, conduce a la obtención final de un producto exento de polímeros inferiores solubles en agua y que le confiere muy alta calidad por sus aplicaciones.

- En su realización, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se obtiene previamente un ortofosfato sólido cristalino, de granulometría entre 50 y 300  $\mu$ , por combinación en fase líquida de un ácido fosfónico transparente con un compuesto nitrogenado capaz de generar amoníaco por acción térmica, de preferencia portador de nitrógeno amídico, en
5. unas condiciones que el citado sólido cristalino no contenga
10. materiales orgánicos carbonizables o generadores de color, con metales cromogénicos (tipo Fe, Cr, etc.) cuyos niveles se reducen a menos de 500 ppm. y presenta un análisis químico comprendido entre 17 y 18% en N tot., 44 a 45% de  $P_2O_5$  tot. y a
15. 2% de humedad.

- Al citado ortofosfato, previamente obtenido, se le complementa con una nueva dosis de componente nitrogenado, opcionalmente similar al utilizado en su preparación, homogeneizando en fase sólida exhaustivamente hasta conseguir un
20. producto con 18 a 21% en N tot. y 40 a 43% en  $P_2O_5$  tot., con el mismo grado de humedad citado.

- El material resultante se somete a la acción de una energía calorífica intensa, capaz de proporcionarle una temperatura comprendida entre los 240° y 400°C y mantenerla un
25. espacio de tiempo de 3 minutos a 3 horas, variable según la dosis de producto sometida a tratamiento; conduciéndose el mismo en forma tal que el lecho de material pasa, sin solución de continuidad por una fase de fuerte desprendimiento gaseoso entre 120° y 170° c, ininterrumpidamente, alcanza la temperatura aplicada cesando paulatinamente la formación gaseosa
30. citada, que presenta una composición relativa  $CO_2/NH_3$  sensible-

- mente en proporciones equimoleculares, en unión de vapor de agua, y manteniéndose durante toda la etapa una convección de los citados gases con renovación parcial por aire. El tratamiento se concluye cuando el sólido formado presenta
5. una pérdida de peso respecto a la materia prima por generación de dichos gases, superior al 34%, sin rebasar el 42%, preferentemente entre 36 y 40%.

- Esta etapa se conduce opcionalmente en un sistema de trabajo en continuo o discontinuo, con la variante de que,
10. en el primer caso, el material en tratamiento, que se desplaza mecánicamente de un modo constante y a caudal regulado, se transporta inicialmente en un recinto cerrado durante la fase de máximo desprendimiento gaseoso, (120° - 170°), eventualmente obturándose hidráulicamente su boca de alimentación
15. por la propia materia prima en fusión y derramando, fuertemente espumado, conjuntamente con los gases desprendidos, en una zona también móvil, aunque con parcial entrada de aire, sometida directamente a la acción del foco térmico, donde solidifica rápidamente el producto alcanzando los 240° a 400°C, que se
20. mantienen durante los tiempos previstos en la escala ya referenciada.

- Operacionalmente el producto polimerizado en contacto con las superficies metálicas se adhiere fuertemente a las mismas, aunque el resto forma costras fácilmente quebradizas con estructura de galleta. Esto obliga a efectuar una separación por raspado de las porciones adheridas, no sólo
25. en pro del rendimiento operacional, sino para evitar que los residuos adheridos y no separados, sobre los que ha de tratarse una nueva carga de materia prima, dificulten la transmisión térmica hacia las capas inferiores de ésta y, a la vez,
30. se degraden ellos mismos al sufrir de nuevo otro tratamiento

térmico que les da la consistencia vítrea inmanejable antes mencionada con muy alta adhesividad, deteriorando la calidad física y química del producto final.

5. Este inconveniente se resuelve satisfactoriamente en la presente invención utilizando como lecho de polimerización, en lugar de superficies metálicas desnudas, superficies de materiales resistentes a las temperaturas de trabajo, y a los agentes químicos corrosivos que participan en el proceso, (en particular ácido fosfórico y sus derivados poliméricos y amoníaco) a base de recubrimientos de tipo desmoldante o antiadherentes como siliconas, polímeros acetilcelulósicos o polifluorados, aplicados mediante sprays o tratamientos especiales en la zona prevista de contacto con el producto.

10. Estos materiales no presentan la adhesividad engorrosa sobre el polímero citada antes, con lo que se facilita su desprendimiento total, por acción mecánica o manual suave, sin aplicar el rascado intenso que se requiere sobre las superficies metálicas desnudas, con lo que se evita el deterioro de éstas por abrasión y se mejora el rendimiento económico en el tiempo y mano de obra en esta etapa.

15. El producto resultante del tratamiento frío se muele convencionalmente a la granulometría deseada, o bien se forma una suspensión grosera en agua, con tamaño de partícula indiscriminadamente comprendido entre 0,1 a 5 mm. o inferior, y se reduce a menos de 50 micras en un molino coloidal que alimenta un secadero por atomización.

20. En una forma de realización favorable, el proceso comprende una etapa intermedia en que se eliminan los polímeros inferiores piro-, tripoli- y trimetafosfatos, y más del 90% del componente ortofosfato residual, separando la fase líquida donde se disuelven dichos componentes al formar la suspensión grosera antes citada, con reciclado opcional de dichas aguas

25.  
30.

hasta que alcanzan una composición, preferentemente no superior al 18% en  $P_2O_5$  tot. y 5% en N tot. y que son procesables en una instalación complementaria de preparación de fertilizantes líquidos. Con el material sólido, sometido a este lavado, seco

5. u opcionalmente en suspensión con agua limpia, se prosigue respectivamente uno de los sistemas de micronización referidos.

Los siguientes ejemplos ilustran casos particulares de realización del proceso de la invención, sin carácter limitativo de la misma.

10. Ejemplo 1.-

a) Preparación de la materia prima :

- Se trata ácido fosfórico vía húmeda del 53% en  $P_2O_5$ , diluido con agua hasta 40% en  $P_2O_5$ , con la dosis de fosforita y carbonato sódico necesarias para reducir por precipitación el contenido en  $SO_4$  de dicho ácido hasta el 1% y el 0,2% respectivamente. Se deja decantar y se separa de los lodos el ácido fosfórico transparente que presenta un 42% en  $P_2O_5$ .
- 15.

- A 75 Kg. de dicho ácido se incorporan en un reactor provisto de refrigeración 27 Kg. de urea técnica granulada. Al término de  $1\frac{1}{2}$  horas se centrifuga la masa obteniéndose 44 Kg. de un producto cristalino blanco con granulometría de 100 a 250 micras, que se mezcla después con 2,2 Kg. de la misma urea para formar una composición que presenta 10,5% en N total, 42,5% en  $P_2O_5$  tot. y 1,5% de humedad.
- 20.

25. b) Polimerización en discontinuo :

- 33 Kg. de la materia prima antes preparada se distribuyen homogéneamente en varias bandejas de acero inoxidable teflonadas interiormente y distribuidas en diversos soportes, dispuestos escalonadamente en un horno de convección provisto de ventilación conectada a un dispositivo lavador de gases. Antes de efectuar la carga en el horno se regula éste para mantener una
- 30.

temperatura de 240°C.

- Una vez que la temperatura en el horno se recupera después de cargar el material, se abre el sistema de ventilación para permitir una extracción de gases solo parcial y se mantiene el tratamiento durante una hora, a cuyo término se obtienen 20,4 Kg. de un sólido blanco que se tritura y microniza en un molino tipo "jet" por aire a presión.

- El producto presenta las siguientes características:
10. N tot.: 14,30%;  $P_2O_5$  tot.: 72,00%; grado de polimerización : 100% Solubilidad en agua: 30% estimada en suspensión al 10%, durante  $\frac{1}{2}$  hora, cuya suspensión adquiere un pH de 5,2. Granulometría 13% de rechazo sobre tamiz de 45 micras luz. Cromatografía : ligeras proporciones de ortofosfato y ausencia de polímeros inferiores al tipo genérico conocido como hexametrafosfatos que constituyen el componente fundamental, en forma de cadenas lineales.

Ejemplo 2.-

Polimerización en discontinuo :

20. Con el material de partida preparado según el ejemplo anterior 1 a), se verificó un tratamiento similar en el horno estático de convección antes citado, aunque cargando 50 Kg. de materia prima.

Durante el tratamiento 1 1/4 horas de duración, la temperatura oscila entre 225° y 245°C.

25. Se obtienen 34 Kg. de producto que, en zonas irregularmente distribuidas, presenta una cierta plasticidad que dificulta su molienda. La cromatografía pone de manifiesto la presencia de orto-, piro-, tripoli- y trimetrafosfatos con el componente mayoritario hexametrafosfato. Análisis : Ntot.

30. 14,4%  $P_2O_5$  tot. 68,0% .

Se forma con este material una suspensión grosera en

agua en proporción 1/1 que se agita durante 10 min. y se centrifuga.

- Las aguas obtenidas arrojan una composición de 4,5% N tot. y 15,5%  $P_2O_5$  tot. con un análisis cromatográfico en que aparecen todos los componentes poliméricos antedichos.
5. Con ellas, previa la adición complementaria de compuestos nitrogenados y potásicos, así como de microelementos, se formula un fertilizante líquido tipo 8-8-8.

- Con el sólido separado se forma una nueva suspensión en relación 2/1 sólido/agua, utilizando agua limpia, que se pasa a través de un molino coloidal y después se seca por atomización. El polvo blanco resultante, con granulometría inferior a 10 micras, tiene un 14,2% en N tot. y 71,7% en  $P_2O_5$  total, pH en suspensión acuosa al 10%: 4,9; solubilidad en ella : 5%
10.   
15.

Ejemplo 3.-

Polimerización en continuo.

- La materia prima, preparada según el ejemplo 1 a), se alimenta en la tolva de un dispositivo cilíndrico provisto de un elemento interno transportador tipo "vis", dotado de calefacción eléctrica exterior capaz de comunicar a la masa interior en movimiento una temperatura máxima de 170°C.
- 20.

- El producto saliente del dispositivo, a un caudal de 30 Kg./h., formando espuma, con una composición de 19,5% en Ntot. y 54,4% en  $P_2O_5$  tot. pH al 10% de 5,7 y 95% soluble en agua, penetra, conjuntamente con los gases generados durante esta fase, en un recinto donde se le somete bruscamente a la acción de una temperatura de 300°C, sufriendo una expansión que provoca su desgaseado, mientras adquiere rápidamente la citada temperatura, solidificando. La zona receptora del vertido, en movimiento, lo transporta hacia el exterior, en
25.   
30.

donde se extrae, a un caudal de 22 Kg./h., un material con consistencia de galleta, fácilmente quebradizo y molturable, que presenta una composición de 14,1% en N tot. y 71,0% en  $P_2O_5$  pH en suspensión acuosa al 10% : 4,9. Insoluble en agua en dichas condiciones y una vez micronizado : 68<sup>5</sup>

5. Los gases desprendidos a un caudal de 14 Kg./h. y formados fundamentalmente por  $CO_2$  y  $NH_3$  en proporciones equimoleculares, en presencia de vapor de agua, se conducen, diluidos en aire penetrante en el citado recinto, a un "scrubber", donde se lavan antes de ser enviados a la atmósfera.

10. La invención, dentro de su esencialidad, se puede llevar a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de las expuestas en la descripción a título de ejemplo y a las cuales alcanzara la misma protección por quedar comprendidas en el espíritu de las reivindicaciones :

. - .  
NOTA

Descrito en objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

20. 1.- Procedimiento para la preparación de polifosfatos amónicos sólidos, caracterizado porque, a un ortofosfato sólido, cristalino, de granulometría entre 50 y 300 micras, obtenido previamente por combinación en fase líquida de un ácido fosfórico transparente y un compuesto nitrogenado capaz de generar amoniaco por acción térmica, de preferencia portador de nitrógeno amídico, y de composición química comprendida entre 17 y 18% de N tot. y 44 a 45% de  $P_2O_5$  tot. con 1 a 2% de humedad, se le complementa el porcentaje de nitrógeno por homogenización exhaustiva en fase sólida con el mismo componente de nitrogenado citado hasta alcanzar un análisis con 18 a 21% de N tot. y 40 a 43% de  $P_2O_5$  tot., con el mismo grado

- de humedad y, al material resultante, se le somete a la acción de una energía calorífica intensa, por la que adquiere una temperatura entre 240° y 400°, donde se mantiene por un espacio de tiempo entre 3 minutos y 3 horas variable según la
5. dosis de producto, conduciéndose el tratamiento en un sistema de trabajo en continuo o discontinuo en forma tal que el lecho de material pasa, sin solución de continuidad por una fase de fuerte desprendimiento gaseoso entre 120° y 170°C e, ininterrumpidamente, alcanza la temperatura aplicada cesando la formación
10. gaseosa, la cual, con una composición relativa  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  sensiblemente equimolecular, en presencia de vapor de agua, se mantiene durante toda la etapa en contacto con la masa en tratamiento, mientras es conducida al exterior diluida en aire; y, cuando el producto sólido formado constituye el 58 al 66% de
15. preferencia el 60 al 64% en peso del material de partida, se extrae y se microniza por molienda en seco, o en húmedo con secado por atomización posterior, y preferentemente, se somete a un proceso de lavado en suspensión acuosa previamente a la molienda, obteniéndose finalmente un polímero sólido de cadena
20. lineal con granulometría inferior a 50 micras, insoluble hasta un 65 a 95% en suspensión acuosa al 10%, en la que manifiesta un pH de 4 a 6 y que presenta una composición en N tot. y  $\text{P}_2\text{O}_5$  del orden de 1 y 0,5 moles, respectivamente, por ciento en peso, con un grado de polimerización superior al 95% y formado
25. por unidades poliméricas de metafosfato de orden superior a 6.

- 2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque el ortofosfato sólido cristalino de partida y obtenido previamente, contiene un nivel de impurezas metálicas inferiores a 500 ppm. y se encuentra exento de materias carbonizables a 400°C o formadoras de color con metales cromo-
- 30.

génicos a dicha temperatura o inferiores.

- 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en la variante opcional de trabajo en continuo, el material de partida se vehicula mecánicamente, mientras alcanza la temperatura 120° - 170°C en forma tal que no se separa de los gases formados con los que adquiere consistencia espumosa, e inmediatamente se eleva bruscamente su temperatura a los 240° - 400°C que proporciona el foco térmico, sufriendo una expansión con solidificación rápida y separación de los gases formados que se mantienen en convección disueltos en aire, sobre el material en tratamiento y que se conducen a un lavador a medida que se van produciendo, mientras el producto sólido es transportado al exterior para proseguir el tratamiento especificado en la reivindicación 1.
5. 10. 15.

- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque: el producto resultante de la etapa de polimerización se depura de la presencia eventual de polímeros inferiores tipo piro-, tripoli-, trimetafosfato o una mezcla de los mismos acompañados de ortofosfato, mediante una etapa de lavado con agitación durante 10 a 15 minutos, en una suspensión acuosa formada por gránulos de 0,1 a 5 mm. en proporción 1/0,5 a 0,5/1 de sólido/agua separando las aguas de lavado, reciclables una o más veces hasta un contenido máximo en ellas de 15 a 18% en  $P_2O_5$  total, que se procesan en una planta auxiliar de fertilizantes y el sólido separado húmedo, o bien sometido a un secado intermedio, exento de los componentes solubles antes citados, se somete a la etapa final de acabado por micronización en húmedo a través de un molino coloidal y posterior secado por atomización o, respectivamente, por molienda en seco.
20. 25. 30.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones

anteriores, caracterizado en su realización porque, operacionalmente, se efectúa la polimerización sobre soportes metálicos o no metálicos, que preferentemente ofrecen una superficie de contacto con el producto en tratamiento de un tipo de material

5. resistentes a la acción del calor y a la corrosión por ácido fosfórico o sus derivados poliméricos y al amoníaco a temperaturas de al menos hasta 400°C, constituido por siliconas, polímeros acetilcelulósicos o polifluorados.

- 6.- Procedimiento para la preparación de polifosfatos amónicos sólidos.
- 10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras;

Madrid, a 26 MAR. 1979

15.

p.a.

M.ª LUISA ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO

rr.