

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 095**

51 Int. Cl.:

C05B 7/00 (2006.01)

C05D 1/00 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2010 E 10709195 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2545016**

54 Título: **Composición que comprende fosfato de hemipotasio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2015

73 Titular/es:

**PRAYON S.A. (100.0%)
Rue Joseph Wauters 144
4480 Engis, BE**

72 Inventor/es:

**HALLEUX, HUBERT ANTOINE JOSEPH DENIS;
VERHELST, KURT THIERRY S;
DEROCHETTE, JEAN-MICHEL y
CAPPELLE, PHILIPPE JACQUES MYRIAM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 545 095 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende fosfato de hemipotasio

5 Campo técnico

La invención se refiere al campo de los fosfatos. Más particularmente se refiere a una composición que comprende fosfato de hemipotasio. Se refiere también a un procedimiento de fabricación de dicha composición y a su utilización para la horticultura.

10

Descripción del estado de la técnica

Los ortofosfatos, tales como el fosfato de hemipotasio (HKP), son unos compuestos ampliamente extendidos en la industria agroalimentaria y en la agricultura. El fosfato de hemipotasio, de fórmula $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ se conoce bajo la abreviatura HKP.

15

En la industria agroalimentaria, los ortofosfatos son por ejemplo añadidos en las bebidas en forma de sal de potasio a fin de mantener unos niveles de potasio suficientemente importante en el organismo. Se conoce así por el documento WO 97/09270 un procedimiento de preparación de fosfato de hemipotasio que comprende la combinación de una fuente de iones potásico con ácido fosfórico, en proporciones equimolares, el calentamiento de la solución obtenida antes de 100°C y su enfriamiento bajo fuerte agitación. La solución de HKP se añade en las bebidas como agente acidulante. Se conoce también por el documento WO 01/74740 una composición fertilizante que comprende fosfato de hemipotasio. El documento WO 2004/063126 describe una composición que comprende fosfato de hemipotasio y una segunda sal de fosfato alcalino tal como fosfato de calcio.

20

25

Se conoce también por el documento WO 98/47814 un método de producción de HKP que comprende una etapa de lavado por una solución fosfatada para mejorar la pureza del producto.

30

Se conoce también por el documento WO 2007/102159 unas composiciones de fertilizantes que comprende una mezcla sub-equimolar de ácido fosfórico y de fosfato de monopotasio. El fosfato de monopotasio está en exceso con respecto al ácido fosfórico. Se conoce también por el documento WO 2010/088264 una composición fertilizante que comprende un ácido sólido a temperatura ambiente y un componente poco básico sólido a temperatura ambiente.

35

La utilización del HKP como fertilizante soluble en agua es particularmente ventajosa en el sector de la horticultura, en el que intervienen unas técnicas de fertirrigación. La adición de una fuente de ácido se recomienda para neutralizar los iones bicarbonato cuando la dureza del agua es suficientemente elevada para provocar unos problemas de incrustación y de obstrucción del sistema de irrigación. El HKP puede aportar la cantidad de ácido necesaria gracias a su poder acidificante importante conservando al mismo tiempo las ventajas prácticas de los fertilizantes sólidos cuya manipulación es más fácil y menos peligrosa que la de los ácidos concentrados en forma líquida.

40

El HKP nativo tal como se describe en la técnica anterior presenta sin embargo unos problemas de mala fluidez y/o de apelmazamiento durante el almacenamiento. Estos inconvenientes son particularmente problemáticos en el sector industrial, en particular en el sector hortícola. Esto puede dar lugar a una serie de problemas prácticos tanto para el fabricante como para el usuario final cada vez que se trata de transportar o dosificar el producto, vaciar un silo o una tolva. En efecto, la falta de fluidez de un producto sólido o su aglomeración durante el almacenamiento puede provocar la obturación de una parte de las instalaciones y exigir largas manipulaciones de las mismas por el personal. Por lo tanto, es altamente deseable tener un HKP que presente buenas propiedades físicas en términos de fluidez (o "free flowing") y que presente una baja tendencia al apelmazamiento (o "caking").

50

El objetivo de la presente es proporcionar una composición de fosfato de hemipotasio que reúna todas las propiedades fisicoquímicas tales como las expuestas anteriormente, es decir un poder acidificante importante, una buena fluidez y una baja tendencia al apelmazamiento durante el almacenamiento.

55

Resumen de la invención

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición en forma de sólido dividido que comprende fosfato de hemipotasio (HKP) que tiene una cantidad en P_2O_5 comprendida entre el 59,0 y el 60,8% en peso y al menos un aditivo alcalino, siendo dicho al menos un aditivo alcalino o, cuando existen varios, cada uno de ellos, un compuesto químico soluble en agua cuya solución al 1% en peso tiene un pH superior a 7, caracterizada por que presenta un poder acidificante de mínimo 3,5 moles de H^+ /kg, y cuando está protegida de la humedad ambiente, un índice de fluidez inferior a 25 y un índice de apelmazamientos inferior a 50, y por que el contenido en aditivo alcalino es del 0,5 al 4% en peso con respecto a la composición total. La composición puede también comprender al menos otra sal fosfatada. Una sal, es un compuesto iónico compuesto de cationes y de aniones que forman un producto neutro sin carga neta. La sal fosfatada es un compuesto cuyo anión comprende una o varias unidades fosfato en el que un átomo de fósforo está unido a cuatro átomos de oxígeno, incluyendo uno por doble

60

65

doble enlace.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de preparación de la composición según la presente invención. Así, el procedimiento de preparación de una composición según la invención comprende las etapas de:

* la puesta en disposición de partículas de fosfato de hemipotasio que tienen un porcentaje de humedad inferior al 3%.

* adición de al menos un aditivo alcalino, siendo dicho al menos un aditivo alcalino, o cuando existen varios, cada uno de ellos, un compuesto químico soluble en agua del cual una solución al 1% en peso tiene un pH superior a 7, siendo el contenido en aditivo alcalino del 0,5 al 4% en peso con respecto a la composición total.

* mezcla de las partículas de fosfato de hemipotasio y de dicho al menos un aditivo alcalino.

Según otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de la composición según la presente invención para la horticultura.

La composición según la presente invención facilita el almacenamiento, la manipulación y la dosificación de fosfato de hemipotasio. En efecto, debido a la buena fluidez y al reducido apelmazamiento de la composición sólida según la invención, el usuario (por ejemplo el horticultor o un fabricante de una mezcla lista para uso) puede fácilmente muestrear la composición.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa una curva de valoración del poder acidificante de una composición.

Descripción detallada de la invención

En el ámbito de la presente invención, las expresiones siguientes deben ser interpretadas según las definiciones dadas a continuación.

El término "fluidez" tal como se utiliza en la presente invención se refiere a la capacidad de un sólido dividido para fluir a través de un orificio, siendo dicho sólido dividido estático al principio. El término de fluidez se refiere al producto recientemente fabricado, antes que haya sufrido cualquier fenómeno de aglutinación por el envejecimiento en reposo o bajo compresión.

El término "índice de fluidez" se refiere a la medición de fluidez estática por el método denominado "Flodex" definido más adelante. Este método se aplica después de haber desintegrado totalmente el producto mediante agitación intensa.

El término "apelmazamiento" se refiere a la capacidad de un sólido dividido para aglutinarse cuando se conserva en reposo con eventuales fuerzas de compresión. Se puede utilizar indiferentemente el término de "aglutinación" o "apelmazamiento".

El término "índice de apelmazamiento" tal como se utiliza en la presente invención se refiere a la medición del grado de aglutinación después de un cierto tiempo de compresión del producto en condiciones definidas más adelante.

El término "poder acidificante" se refiere al número de moles de iones bicarbonato (HCO_3^-) que pueden ser neutralizados por 1 kg de dicha composición. Esta propiedad, esencial para la utilización de HKP en horticultura, se mide por valoración ácido-base hasta pH 4,5 en el que se sitúa el punto de inflexión de la curva de valoración. Un ejemplo típico de curva se da en la figura 1. El eje de las ordenadas representa el pH. El eje de las abscisas representa el volumen de la solución de valoración añadida en ml.

Por recuerdo, la invención se refiere por lo tanto a una composición en forma de sólido dividido que comprende fosfato de hemipotasio (HKP) que tiene un contenido en P_2O_5 comprendido entre el 59,0 y el 60,8% en peso, caracterizada por que presenta un poder acidificante de mínimo 3,5 moles de H^+ /kg, y cuando está protegida de la humedad ambiente un índice de fluidez inferior a 25 y un índice de apelmazamiento inferior a 50. El fosfato de hemipotasio, abreviado HKP, tiene por fórmula $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$, que puede ser también escrita $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$. Un índice de fluidez inferior a 25 y un índice de apelmazamiento inferior a 50 garantizan una manipulación y una dosificación fáciles de la composición de HKP y permiten acondicionarla sin riesgo de aglutinación o grumos perjudiciales a la buena utilización de dicha composición.

Preferentemente, dicha composición puede presentar un índice de fluidez inferior a 20 cuando está protegida de la humedad ambiente. Preferentemente, en estas mismas condiciones, dicha composición puede presentar un índice de apelmazamiento inferior a 20.

El porcentaje de humedad de la composición puede ser inferior al 0,5% cuando está protegida de la humedad ambiente. Preferentemente, el porcentaje de humedad de la composición puede ser inferior al 0,3% cuando está protegida de la humedad ambiente.

5 La composición puede también contener al menos otra sal fosfatada. Dicha al menos otra sal fosfatada es soluble en agua.

10 En dicha composición, dicha al menos otra sal fosfatada puede ser una sal alcalina, alcalinotérrea o una sal de amonio. La sal alcalina puede ser una sal de sodio, de potasio, de rubidio o de cesio. La sal alcalinotérrea puede ser una sal de calcio o de magnesio. Preferentemente, dicha al menos otra sal fosfatada puede ser una sal de potasio.

15 Dicha al menos otra sal fosfatada puede ser un compuesto que comprende al menos un grupo funcional de tipo ortofosfato, pirofosfato, polifosfato o metafosfato.

Dicha composición puede también contener al menos otra sal cuyo grupo aniónico no es un grupo de tipo ortofosfato, pirofosfato, polifosfato o metafosfato.

20 Dicha composición puede contener también un desecante. Dicho desecante puede ser el sulfato de magnesio, el cloruro de calcio o el gel de sílice, en forma anhidra o hidratada. Preferentemente, el desecante puede ser el sulfato de magnesio anhidro.

En dicha composición, el contenido en insolubles es inferior al 1%, preferentemente inferior al 0,2%.

25 La composición según la invención puede estar en forma de un polvo cuya mayor dimensión de partículas es inferior a 3 mm. Preferentemente, el fosfato de hemipotasio puede estar en forma cristalina. La superficie del fosfato de hemipotasio puede estar parcialmente recubierta por dicha al menos otra sal fosfatada. Cuando se analiza por microscopia óptica, el fosfato de hemipotasio puede presentar un aspecto opaco o translúcido.

30 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de la composición. Dicho procedimiento de preparación de la composición comprende las etapas de:

* la puesta en disposición de un fosfato de hemipotasio que tiene un porcentaje de humedad inferior al 3%,

35 * la adición de al menos un aditivo alcalino, siendo dicho al menos un aditivo alcalino, o cuando existen varios, cada uno de ellos, un compuesto químico soluble en agua del cual una solución al 1% en peso tiene un pH superior a 7, estando la concentración en aditivo alcalino comprendida entre el 0,5% y el 4% en peso con respecto a la composición total

40 * la mezcla de las partículas de fosfato de hemipotasio y dicho al menos un aditivo alcalino.

45 El experto en la materia sabe que las mezclas obtenidas mezclando unos compuestos de pH muy diferentes presentan frecuentemente un riesgo de apelmazamiento elevado debido a reacciones químicas ácido-base que se producen, creando las sales que resultan de estas reacciones unos puentes entre las partículas de los diferentes constituyentes. Ahora bien, el procedimiento según la invención comprende la mezcla de fosfato de hemipotasio (cuyo pH de una solución al 1% es próximo de 2,2) con al menos un aditivo alcalino. De manera muy sorprendente y contrariamente a las ideas preconcebidas, se constata que la composición obtenida según la invención después de la mezcla presenta un apelmazamiento reducido. La invención supera por lo tanto un prejuicio técnico presente desde hace mucho tiempo.

50 La adición de al menos un aditivo alcalino al fosfato de hemipotasio permite obtener una composición que presenta buenas propiedades de fluidez y un apelmazamiento muy reducido. Estas mejoras no se observan en ausencia de al menos un aditivo alcalino. Preferentemente, el fosfato de hemipotasio puesto en disposición puede tener un porcentaje de humedad inferior al 0,5%.

55 Dicho al menos un aditivo alcalino puede, en parte o totalmente, reaccionar con el fosfato de hemipotasio para formar al menos una sal fosfatada. Así, la reacción entre dicho al menos un aditivo alcalino y HKP permite la formación de al menos otra sal fosfatada. Las composiciones según la invención presentan así una buena fluidez y un apelmazamiento reducido, como se describe en los ejemplos siguientes, descritos comparando los resultados obtenidos con unas composiciones según el estado de la técnica.

60 Según el procedimiento de la invención dicho al menos un aditivo alcalino puede ser premezclado con un desecante. Preferentemente, el desecante puede ser el sulfato de magnesio anhidro.

65 Alternativamente, dicho procedimiento puede comprender también una etapa de secado. Esta puede ser previa a la

etapa de adición de dicho al menos un aditivo alcalino. Alternativamente, la etapa de secado puede ser posterior a la etapa de adición de dicho al menos un aditivo alcalino.

5 El secado puede ser químico. Así, el secado químico puede ser efectuado con la ayuda de un desecante. El desecante se puede seleccionar de entre el grupo que constituye un sulfato de magnesio, el cloruro de calcio y la sílice, en una forma anhidra o hidratada. Preferentemente, el desecante puede ser el sulfato de magnesio anhidro con proporciones del 1 o del 2% con respecto a la composición final.

10 Alternativamente, el secado puede ser térmico, pudiendo alcanzar la composición una temperatura inferior a 125°C durante dicho secado.

15 La granulometría de dicho al menos un aditivo alcalino puede ser inferior a la del fosfato de hemipotasio. La etapa de mezcla de las partículas de fosfato de hemipotasio y de dicho al menos un aditivo alcalino se puede efectuar preferentemente bajo agitación intensiva. El tiempo de mezcla puede estar comprendido entre 5 segundos y 10 minutos, preferiblemente entre 15 segundos y 2 minutos.

20 Las composiciones susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento según la presente invención tienen un porcentaje de humedad inferior al 0,5%, preferentemente inferior al 0,3%, cuando están protegidas de la humedad ambiente.

Dicho al menos un aditivo alcalino se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en un compuesto que comprende al menos un grupo funcional de tipo ortofosfato, pirofosfato, polifosfato o metafosfato, un óxido alcalino y un óxido alcalinotérreo.

25 El término "metal alcalino" se refiere a los elementos químicos de la primera columna de la tabla periódica de los elementos, con la exclusión del hidrógeno y del litio. Así, el metal alcalino puede ser Na, K, Rb o Cs.

30 La expresión "óxido alcalino" se refiere a los óxidos de sodio Na_2O , de potasio K_2O , de rubidio Rb_2O o de cesio Cs_2O .

La expresión "óxido alcalinotérreo" se refiere a los óxidos de calcio CaO , de magnesio MgO , de estroncio SrO o de bario BaO .

35 El término "amonio" se refiere al grupo NH_4^+ .

Preferentemente, dicho al menos un aditivo alcalino puede ser un compuesto que comprende al menos un grupo funcional de tipo ortofosfato, pirofosfato, polifosfato o metafosfato.

40 Así, dicho al menos un aditivo alcalino puede ser una sal de fórmula $\text{A}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$, $\text{A}_y\text{H}_{4-y}\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{A}_z\text{H}_{5-z}\text{P}_3\text{O}_{10}$ en la que x es 2 o 3,

y es 3 o 4,

45 z es 3, 4 o 5,

A es un catión de grado de oxidación +1

50 Preferentemente, A puede ser un metal alcalino al grado de oxidación +1 o un grupo amonio.

55 En particular, dicho al menos un aditivo alcalino se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en fosfato de tripotasio, fosfato de dipotasio, pirofosfato de tetrapotasio, y tripolifosfato de potasio y las sales sódicas y amónicas correspondientes. Preferentemente, dicho al menos un aditivo alcalino puede ser el fosfato de tripotasio o la sal sódica o amónica correspondiente. Más preferiblemente, dicho alcalino puede ser el fosfato de tripotasio.

Dicho al menos un aditivo alcalino, o cuando existen varios, cada uno de ellos, es añadido en una proporción comprendida entre el 0,5 y el 4% en peso, independientemente de la presencia y de la proporción de otras sales. El poder acidificante de la composición no estará por debajo de 3,5 moles H^+ /kg.

60 Durante el procedimiento según la invención, la composición que comprende al fosfato de hemipotasio y el aditivo alcalino no puede tener un porcentaje de humedad superior al 3%.

65 El fosfato de hemipotasio puede ser calentado a una temperatura inferior a 125°C. Así, el hemipotasio se queda en el estado sólido.

El fosfato de hemipotasio (HKP) tal como se pone en disposición en el procedimiento según la invención puede ser

producido según los procedimientos conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de procedimientos son en particular divulgados en las solicitudes de patente WO 97/09270, WO 98/47814 o WO 2007/102159 antes citadas en la parte introductiva del presente documento.

- 5 Según otro aspecto de la presente invención, las composiciones pueden ser utilizadas en horticultura. En particular, pueden ser utilizadas para la fertirrigación o la fertilización de un medio de cultivo.

Ejemplos

10 Método de determinación del índice de fluidez

El índice de fluidez se determina mediante el método denominado "Flodex" y medido con la ayuda de un instrumento "Flodex Powder Flowability Tester" desarrollado por Hanson Research. Este aparato de medición está disponible en el mercado y proporciona unos resultados cuantitativos que se pueden reproducir fácilmente sin tener que recurrir a un polvo de referencia. El índice de fluidez corresponde al diámetro (en mm) del orificio más estrecho a través del cual el producto fluye libremente durante tres ensayos sucesivos, siendo utilizada una nueva toma de ensayo cada vez. Esto significa que la fluidez de un producto se mejora cuando su índice de fluidez disminuye. En el ámbito de la presente invención, la muestra extraída se agita intensamente justo antes del relleno de la celda Flodex para estar seguro de disociar bien los problemas de fluidez y de formación de aglomerados.

20 Método de determinado de apelmazamiento en saco industrial

El apelmazamiento se puede evaluar en unos sacos industriales. Cada ensayo se efectúa entonces sobre seis sacos de LDPE no microperforados de pesos netos idénticos, entre 20 y 25 kg, según la densidad aparente del producto. Los sacos son sometidos a una presión de 0,3 bares durante 1 mes. La evaluación final utiliza un procedimiento estandarizado. El estado de apelmazamiento de los seis sacos se evalúa por tres personas independientes a fin de garantizar la objetividad del ensayo. Cada examinador efectúa la evaluación en tres etapas de igual importancia:

30 * dureza del saco mediante simple presiones con el pulgar,

* resistencia mecánica del saco mediante la manipulación del saco entero con, si es necesario, una única caída de altura determinada,

35 * apertura del saco a fin de apreciar el tamaño y la dureza de los trozos residuales, llegado el caso.

La valoración final, que se obtiene mediante un cálculo de medias, se escalona de 0 a 3, siendo unos matices intermedios posibles. Estos matices pueden ser expresados de la siguiente manera:

40 * ausencia total de apelmazamiento = 3;

* nivel de apelmazamiento aceptable para unos ámbitos de aplicación en los que las propiedades físicas del producto son poco críticos = 2;

45 * grado de apelmazamiento inaceptable, sea cual sea el sector de mercado considerado = 1;

* estado de apelmazamiento dramático = 0.

50 Diferentes muestras de composiciones ensayadas que cubren una amplia gama de niveles de apelmazamiento también se evaluaron mediante el ensayo estandarizado en sacos industriales. La base de datos así constituida permitió calibrar el índice de apelmazamiento e identificar el índice de apelmazamiento máximo que garantiza un comportamiento al almacenamiento aceptable en el terreno.

Método de determinación cuantitativa del índice de apelmazamiento

55 La medición del índice de apelmazamiento se obtiene mediante un ensayo de laboratorio elaborado por los inventores, para cuantificar la tendencia al apelmazamiento de una composición. Este índice tiene como papel reflejar el comportamiento de la composición y así caracterizarla. El ensayo pretende cuantificar el grado de apelmazamiento del producto analizado mediante una medición dinamométrica después de un ciclo de compresión de 5 días en una célula cilíndrica. La célula se lleva a 40°C durante 3 veces 8 horas en la duración del ciclo de compresión, estando la célula a temperatura ambiente (es decir entre 18 y 25°C) el resto del tiempo. El ciclo de compresión empieza y se termina siempre con un mínimo de 16 horas de estancia a temperatura ambiente. La célula de compresión comprende dos semicilindros de acero inoxidable (obtenidos cortando un tubo según su media longitudinal), que son mantenidos cerrados alrededor de un disco con la ayuda de una abrazadera amovible. El disco, que también es de acero inoxidable, cierra el cilindro a su base. Tiene un diámetro de 46 mm y una altura de 60 10 mm. El cilindro tiene una altura de 80 mm. La abrazadera y los dos semicilindros se retiran fácilmente sin tener que sacudir el disco. Un pistón de polipropileno, que desliza libremente en el interior del cilindro y que está coronado 65

por un peso de 6 kg, comprime el producto por arriba. El pistón tiene un diámetro de 44 mm y una altura de 30 mm. El conjunto del montaje (salvo el peso de 6 kg) está embalado en una bolsa de LDPE (polietileno de baja densidad) transparente y soldado a fin de impedir la absorción de humedad ambiente durante todo el ensayo. La estanqueidad de la bolsa se verifica por gravimetría, no pudiendo el peso neto de la muestra extraída variar en más del 0,1%, sobre la duración del ensayo. Se estará atento a un relleno homogéneo de la célula efectuando esta operación de manera progresiva haciendo girar al mismo tiempo la célula sobre sí misma para mejorar la simetría. El producto se hunde con la ayuda del pistón antes del final de relleno para impedir un hundimiento excesivo durante el ciclo de compresión en sí mismo. La masa de la composición varía así entre 90 y 120 g. La altura del pistón debe sobrepasar del cilindro durante toda la duración del ciclo de compresión, sin lo cual el peso no ejercería la presión esperada sobre el producto (0,36 bares). Se estará atento también de que el peso esté perfectamente centrado con respecto al pistón. El conjunto es mantenido perfectamente en reposo durante la fase de compresión. La medición dinamométrica se efectúa como mucho 4 horas después de la fase de compresión. Después de haber retirado la abrazadera y los dos semicilindros, teniendo cuidado de no sacudir la masa de producto, se procede a la medición dinamométrica que llega a apoyar con una punta metálica el centro del pistón. El avance de la punta se controla por el banco dinamométrico a una velocidad constante de 60 mm/minuto. El dinamómetro mide la fuerza de ruptura de la masa. Esta fuerza expresada en Newton (N) corresponde al índice de apelmazamiento (expresado en forma de un valor absoluto). Este último vale 0 si el producto fluye en el momento del desmoldeado o si la masa se hunde entre el desmoldeado y la medición dinamométrica.

20 Determinación del poder acidificante

El poder acidificante de la composición se determina de la siguiente manera:

Se valora 1 litro de solución NaHCO₃ (para análisis) que tiene una concentración de 4 mM mediante una solución que contiene 23,4 g/l de dicha composición. La valoración se termina en el punto de inflexión situado a pH 4,5 (figura 1). El poder acidificante expresado en moles de iones H⁺ por kg de producto (PA) se calcula de la siguiente manera: $PA = 4000/(23,4 \times V)$ en la que V es el volumen de solución de valoración en ml.

30 Determinación de la alcalinidad de un aditivo alcalino

Se habla de aditivo alcalino si el pH de esta solución acuosa al 1% en peso es superior a 7. El grado de alcalinidad de los aditivos alcalinos se determina midiendo el pH de una solución acuosa al 1% en peso.

35 Estudio por microscopia óptica

El estudio por microscopia óptica se efectuó sobre unas partículas depositadas en una placa de vidrio. El modo de iluminación se ajusta a fin de poder comparar el grado de transparencia de las partículas de una muestra con la otra.

40 Ejemplo 1 según el estado de la técnica

El ejemplo 1 reproduce un procedimiento divulgado en la solicitud de patente WO 98/47814 y que describe la fabricación de fosfato de hemipotasio mediante un procedimiento de cristalización en suspensión con separación sólido/líquido. El ensayo se efectuó en condición piloto. La solución de ácido fosfórico purificada, que valora al 85% de H₃PO₄, y la solución de KOH al 50% eran alimentadas en continuo en el aparato de evaporación. La cristalización se llevaba a cabo en suspensión agitada a una temperatura de 55 - 65°C y un vacío de 695 - 715 mm Hg. En régimen estacionario, la concentración en cristales de la suspensión fluctuaba entre el 10 y el 20% en peso. El agua madre de cristalización tenía una relación molar K/P de 0,42. Los cristales separados con la ayuda de un secador centrífugo eran liberados después de su agua de impregnación en un secador ultrarrápido en la que la temperatura del aire era próxima a 115°C. Las características analíticas principales del producto obtenido se recogen a continuación:

Contenido en P₂O₅: 60,7% en peso

Contenido en K₂O: 19,6% en peso

Relación molar K / P: 0,488

Poder acidificante: 4,30 moles H⁺/ kg

60 Contenido en insolubles: < 0,01% en peso

Pérdida de peso a 105°C: 0,18% en peso

Rechazo sobre tamiz de 1 mm: 26%

65 Rechazo sobre tamiz 3 mm: 0,0%

El análisis cristalográfico por difracción de los rayos X (técnica de los polvos) efectuado por los inventores ha mostrado la presencia de una sola fase, en este caso el $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ (HKP). Al microscopio óptico, los cristales en cuestión se caracterizan por una transparencia absoluta. El producto resultante se caracteriza por una muy mala fluidez, siendo su índice de fluidez superior a 38. Teniendo una apariencia húmeda, sea cual sea su grado de secado, se aglutina muy fácilmente y tiende así a formar unos puentes dentro de los aparatos. Esto puede traducirse por toda una serie de problemas prácticos, tanto para el fabricante como para el usuario final cada vez que se trata de transportar o dosificar el producto, vaciar un silo o una tolva. Un secado suplementario del producto durante 30 minutos en un lecho fluidizado de laboratorio a 120°C no mejora casi nada su fluidez, siendo el índice de fluidez entonces de 35. Sin embargo, el índice de apelmazamiento, que tiene un valor de 22, se sitúa en un campo aceptable para una utilización en el terreno. Este resultados se ha confirmado de hecho mediante unos ensayos de apelmazamiento en sacos industriales: la valoración media según el procedimiento estandarizado era de 2. El fosfato de hemipotasio obtenido mediante el procedimiento descrito en esta técnica anterior muestra una fluidez muy baja, impidiendo su uso industrial ulterior.

Ejemplo 2 según el estado de la técnica

En el presente ejemplo, los cristales del ejemplo 1 se lavaron antes del secado mediante diversas soluciones fosfatadas no alcalinas como lo sugería la solicitud de patente WO 98/47814. Esta etapa suplementaria de lavado se efectuó bien en el secador centrífugo mismo, o bien sobre un filtro al vacío de laboratorio. El secado final tuvo lugar en un lecho fluidizado de laboratorio. La humedad final de todas las muestras (pérdida de peso a 105°C) era así inferior al 0,2%. Ninguno de estos ensayos de lavado permitió mejorar la fluidez del producto final, siendo el índice de fluidez cada vez superior a 38.

Ejemplo 3 según el estado de la técnica

El ejemplo 3 reproduce un procedimiento de fabricación de fosfato de hemipotasio descrito en la solicitud de patente WO 2007/102159. Se observa que esta solicitud de patente no da ninguna indicación cuantitativa en cuanto al apelmazamiento. Este procedimiento efectúa la etapa de cristalización en una mezcladora sin separación sólido/líquido con un exceso de fosfato de monopotasio KH_2PO_4 con respecto al ácido fosfórico H_3PO_4 . El ejemplo 1 de la solicitud WO 2007/102159 se reprodujo en una mezcladora-secadora de 10 litros útiles. La relación molar K/P del producto resultante confirmado por dos métodos de análisis diferentes alcanza un valor de 0,54 conforme a la mezcla $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ subequimolar en H_3PO_4 que es evocado en la solicitud de patente. La humedad residual (pérdida de peso después de 2 horas a 105°C) era inferior al 0,2%. El análisis elemental profundizado, cuyos resultados figuran a continuación, confirma la ausencia de otras impurezas en concentraciones importantes: Al < 1 ppm; Ca = 25 ppm; Cl < 2 ppm; Fe < 1 ppm; Mg < 1 ppm; Na = 97 ppm; SiO_2 = 35 ppm; SO_4 = 9,4 ppm; TOC = 5,4 ppm. Los inventores han analizado el producto por difracción de los rayos X (técnica de los polvos). Esta revela la presencia de dos fases cristalinas en cantidades muy diferentes, siendo las fases mayoritarias y minoritarias respectivamente el $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ (HKP) y el KH_2PO_4 (MKP), corroborando así el análisis elemental global. El producto presenta una buena fluidez con un índice de fluidez de 8, siendo el índice determinado por los inventores según el método denominado Flodex. Sin embargo, el producto se apelmaza muy fácilmente en reposo o bajo el efecto de una compresión prolongada. el apelmazamiento es por lo tanto malo. Esto se verificó y determinó por los inventores de dos maneras diferentes. En un frasco cerrado en reposo, el apelmazamiento aparece en menos de 5 días a temperatura ambiente. En las células de compresión, el índice de apelmazamiento alcanzaba un valor de 220. La tendencia al apelmazamiento es por lo tanto claramente superior a la del ejemplo 1, a pesar de la mejor fluidez del producto del presente ejemplo 3. Esta comparación confirma que la fluidez y el apelmazamiento son dos propiedades independientes la una de la otra. Una buena fluidez no va siempre acompañada de una buena resistencia al apelmazamiento, y viceversa. Esto ilustra la complejidad del problema, y el carácter imprevisible de las propiedades físicas que se ha podido obtener, según el estado de la técnica, modificando el modo de fabricación del HKP.

Ejemplo 4 según el estado de la técnica

El ejemplo 1 de la solicitud de patente WO 97/09270 se reprodujo en laboratorio. La relación molar K/P de la muestra resultante era de 0,50 como el de HKP puro. Contrariamente al ejemplo 3 descrito en el presente documento, la composición del ejemplo 4 del presente documento correspondía por lo tanto a una mezcla MKP/ H_3PO_4 casi equimolar. Las propiedades físicas eran no obstante poco diferentes. El apelmazamiento era también excesivo (índice de apelmazamiento = 135) a pesar de una fluidez bastante buena (índice de fluidez = 20). El problema del apelmazamiento aparecía también en menos de 5 días en un simple frasco cerrado en reposo.

Los ejemplos 1 a 4 presentados anteriormente muestran claramente la dificultad de obtención de fosfato de hemipotasio, que posee al mismo tiempo buenas propiedades de fluidez (índice de fluidez inferior a 25) y un apelmazamiento reducido (índice de apelmazamiento inferior a 50).

Ejemplo 5 según la invención

Unos cristales de hemipotasio obtenidos mediante un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1 del presente documento se enfriaron y conservaron protegidos de la humedad ambiente. El fosfato de hemipotasio se trató mediante adición de K_3PO_4 (fosfato de tripotasio - TKP) a temperatura ambiente. El pH del TKP en solución acuosa a una concentración ponderal del 1% es de 12,2. La fuente de TKP utilizada era de calidad técnica y se presentaba en forma de polvo fino. Las operaciones de mezcla se realizaron en forma de lote en una mezcladora intensiva de laboratorio. La adición de TKP, efectuada de manera instantánea, se siguió de un tiempo de mezcla variable. El porcentaje de adición era también variable. El efecto sobre la fluidez del polvo era inmediato a un porcentaje de adición del 2% o más. Con un tiempo de mezcla de 15 segundos, el índice de fluidez medido justo después de la mezcla era ya inferior a 10. La composición así obtenida se conservó protegida de la humedad ambiente; su índice de fluidez permaneció sin cambios durante más de 6 meses. Los ensayos de apelmazamiento bajo presión han empezado justo después de la mezcla.

La resistencia al apelmazamiento es asimismo excelente. Un tiempo de mezcla de 15 segundos bastó para alcanzar un índice de apelmazamiento inferior a 5 de manera reproducible. Se alcanza un índice de 0 después de 1 minuto de mezcla. No se observa ningún apelmazamiento en un frasco cerrado después de un tiempo de reposo de más de 6 meses a temperatura ambiente. Por el contrario, una vez que el producto ha absorbido humedad, por ejemplo al contacto con el aire ambiente, la tendencia al apelmazamiento se invierte totalmente y se vuelve incluso claramente superior a la del HKP nativo, es decir antes de la adición del aditivo alcalino. Los índices de apelmazamiento obtenidos son entonces superiores a 300. La adición de TKP debe por lo tanto ir acompañado de un modo de embalaje del producto estanco al vapor de agua, tal como por ejemplo una bolsa de LDPE no microperforada de grosor suficiente. El experto en la materia sabrá determinar el mejor modo de embalaje en función de su utilización.

Cuando la composición del ejemplo 5 según la invención se observa con el microscopio óptico, las partículas resultantes no son transparentes como unas partículas de HKP nativo conocido del estado de la técnica. Esto parece indicar que en la composición del ejemplo 5 una sal de fosfato diferente del fosfato de hemipotasio se deposita en la superficie de las partículas de fosfato de hemipotasio. Parece ser que este depósito cubre al menos parcialmente la superficie de las partículas de fosfato de hemipotasio y su composición parece evolucionar con el tiempo. Sin estar unido por la teoría, se puede pensar que el depósito observado podría ser fosfato de monopotasio formado *in situ* por la neutralización del fosfato de tripotasio. Sin embargo, la subsistencia parcial de fosfato de tripotasio o de fosfato de dipotasio alcalino no está excluida a la vista del bajo contenido en agua de la mezcla. Con una proporción del 3% de fosfato de tripotasio, el poder acidificante de la mezcla resultante es de 3,95, lo que ofrece por lo tanto un excelente compromiso entre las propiedades químicas y físicas de la fórmula.

Ejemplo 6 según la invención

El modo de realización del ejemplo 5 según la invención se aplicó al caso en el que el aditivo alcalino es el $K_4P_2O_7$ (TKPP - pirofosfato de tetrapotasio). El pH del TKPP en solución acuosa a una concentración ponderal del 1% es igual a 10,5. Un buen índice de fluidez se observó en presencia de TKPP a una proporción del 3% en peso. Después de 30 segundos de mezcla intensiva, el índice de fluidez (método flodex) era de 22. El valor del índice de fluidez disminuyó progresivamente para alcanzar 18 después de 1 hora y 10 después de 5 días de maduración en reposo. Después de varias semanas, el índice de fluidez se estabilizó a un valor de 7 próximo del obtenido con el TKP justo después de la mezcla. Por observación en microscopio óptico, el aspecto de las partículas después de la adición parece similar según que el fosfato alcalino añadido sea el TKP o el TKPP. Después de un tiempo de mezcla de 30 segundos, el índice de apelmazamiento alcanza un valor de 27 en el caso del TKPP. Se observa por lo tanto un apelmazamiento muy reducido.

Ejemplo 7 según la invención

El modo de realización del ejemplo 5 según la invención se aplicó al caso de la cal viva (CaO) como aditivo alcalino. La adición de cal viva a razón del 1% en peso permitió también obtener un índice de fluidez de la composición inferior a 10 después de varios días y de 22 después de un día. El índice de apelmazamiento alcanzaba un valor de 28. Al 1% de CaO , el poder acidificante resultante es de 3,94.

Ejemplo 8 comparativo

A título de contra-ejemplo, se utilizó un procedimiento de preparación de HKP que no recoge la invención. En este procedimiento de otros tipos de aditivos, no alcalinos esta vez, se ensayaron utilizando un modo de realización idéntico al del ejemplo 5 según la invención. Se observa que las sales de tipo KH_2PO_4 (MKP) y K_2SO_4 no tienen efecto sobre la fluidez a porcentajes de adición del 1 al 5%. En el caso del MKP, la ausencia de efecto sobre la fluidez se confirmó hasta un porcentaje de adición del 10% y a diferentes granulometrías del MKP, y que comprende un MKP finamente triturado, pasando el conjunto a $150 \mu m$. Finalmente, el $MgSO_4$ anhidro dosificado al 2% conduce a un índice de fluidez de 35 gracias a su efecto desecante, pero su efecto fluidizante sigue siendo claramente inferior al de los aditivos alcalinos con dosificación idéntica, incluso después de un largo tiempo de maduración.

Ejemplo 9 según la invención

Se han realizado otros ensayos añadiendo un 3% de TKP al HKP caliente recientemente extraído a la salida del secador ultrarrápido, siendo el modo de realización de fabricación del HKP el del ejemplo 1. El HKP estaba a una temperatura de aproximadamente 50 - 60°C en el momento de la adición. El TKP estaba, por el contrario, a temperatura ambiente, siendo por otro lado el modo de realización idéntico al del ejemplo 5. Los ensayos de apelmazamiento han empezado inmediatamente después de la mezcla, es decir a una temperatura de cerca de 50°C. Esto significa que el producto estaba ya comprimido en la célula de compresión durante su fase de enfriamiento. Se han realizado diferentes ensayos haciendo variar el tiempo de mezcla entre 5 segundos y 2 minutos: el índice de fluidez resultante era siempre inferior a 10. El índice de apelmazamiento se mejoraba alargando el tiempo de mezcla. Así, el índice apelmazamiento era de 32, 12, 3 y 0 después de un tiempo de mezcla de respectivamente 5 segundos, 15 segundos, 1 minuto y 2 minutos.

Ejemplo 10 según la invención

El producto procedente del procedimiento del ejemplo 1 se ha tratado con una proporción de TKP del 3% después del enfriamiento. La granulometría del TKP era idéntica a la del ejemplo 5. La adición se efectuó de manera discontinua y a temperatura ambiente (10°C) en un mezclador rotativo de 150 litros útiles con un tiempo de mezcla de 10 minutos. La composición obtenida presentó una excelente fluidez con un índice de fluidez de 6. Los ensayos de apelmazamiento tuvieron lugar inmediatamente después de la mezcla tanto para los ensayos en células de compresión como para los ensayos en sacos industriales. No se ha constatado ningún apelmazamiento. El índice de apelmazamiento era de 0 en laboratorio y la valoración media era de 3 en la evaluación estandarizada de los sacos industriales.

Ejemplo 11 según la invención

El producto procedente del procedimiento del ejemplo 1 se trató con una proporción de TKP del 3%, efectuando la mezcla de manera continua directamente a la salida del secador. Los cristales de HKP no enfriados estaban a temperatura aproximativa de 80°C. La mezcla se efectuaba durante el transporte del producto, es decir sin aparato de mezcla específico. El índice de fluidez de la composición se situó entre 5 y 9, y el índice de apelmazamiento entre 6 y 7. La valoración media era de 3 durante la evaluación estandarizada de los sacos industriales. Las características analíticas de la composición eran de:

Contenido en P₂O₅: 59,8% en peso

Contenido en K₂O: 20,9% en peso

Relación molar K / P: 0,528

Poder acidificante: 3,96 moles H⁺ / kg

Contenido en insolubles: 0,01% en peso

Pérdida de peso a 105 °C: 0,17% en peso

Rechazo sobre tamiz de 500 µm: 60%

Rechazo sobre tamiz de 1 mm: 22%

Rechazo sobre tamiz de 3 mm: 0,0%

El aspecto de la composición en el microscopio óptico era similar al del ejemplo 5 según la invención

Ejemplo 12 según la invención

Los cristales de HKP utilizados para el presente ejemplo eran los procedentes del ejemplo 1. El aditivo alcalino, el fosfato de tripotasio (TKP) en una proporción del 3% en peso, se añadió antes del secado de los cristales. Los cristales húmedos, cuya pérdida de peso a 105°C se elevaba al 0,9%, se extrajeron a la salida del secador centrífugo. La operación de mezcla se realizó con la ayuda de un mezclador intensivo de laboratorio como en el ejemplo 5. La adición de TKP, efectuada de manera instantánea, era seguida de un tiempo de mezcla de 2 minutos. Antes del secado, el índice de fluidez de la mezcla era de 38. La etapa de secado duró 2 minutos en un lecho fluidizado de laboratorio cuyo caudal de aire llevado a 90°C se ajustó de manera que el producto fuera fluidizado a partir del comienzo de la operación. Después del secado, la mezcla final alcanzaba un índice de fluidez de 15 y un índice de apelmazamiento de 22.

Ejemplo 13 según la invención

Las condiciones de realización son idénticas a las del ejemplo 12. Se añadió sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄)

en una proporción del 2% en peso con respecto a los cristales de HKP. El sulfato de magnesio se pre-mezcló con fosfato de tripotasio antes de la etapa de adición a los cristales de HKP. Tanto la fluidez (índice de fluidez = 7) como la resistencia al apelmazamiento (índice de apelmazamiento = 0) se han mejorado.

5 Ejemplo 14 según la invención

10 El modo de realización del ejemplo 5 se aplicó también al producto del ejemplo 4, que resulta de un procedimiento de cristalización en mezclador sin etapa de separación sólido/líquido. La proporción de fosfato de tripotasio (TKP) adicionado era del 3% en peso. Los tiempos de mezcla de 15 segundos o de 1 minuto han proporcionado unos resultados prácticamente idénticos. Antes de la adición de TKP, el índice de fluidez era de 20 y el índice de apelmazamiento era de 135. Después de la adición de TKP, el índice de fluidez era de 8 y el índice de apelmazamiento de 22.

15 Gracias a la invención, y contrariamente de los prejuicios del experto en la materia, los inventores han demostrado así que, de manera sorprendente, es posible obtener para un solo y único producto buenos resultados para las tres características siguientes: poder acidificante, índice de fluidez e índice de apelmazamiento. Esto no se ha obtenido jamás para un solo y único producto del estado de la técnica y no era evidente del estado de la técnicas para un experto en la materia.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición en forma de sólido dividido que comprende fosfato de hemipotasio (HKP) que tiene un contenido en P_2O_5 comprendido entre el 59,0 y el 60,8% en peso y al menos un aditivo alcalino, siendo dicho al menos un aditivo alcalino, o cuando existen varios cada uno de ellos, un compuesto químico soluble en agua cuya solución al 1% en peso tiene un pH superior a 7, caracterizada por que presenta un poder acidificante de mínimo 3,5 moles de H^+ /kg y, cuando está protegida de la humedad ambiente, un índice de fluidez inferior a 25 y un índice de apelmazamiento inferior a 50; y por que el contenido en aditivo alcalino es del 0,5 al 4% en peso con respecto a la composición total.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el porcentaje de humedad de dicha composición es inferior al 0,5%, cuando está protegida de la humedad ambiente.
- 15 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que comprende también al menos otra sal fosfatada procedente de la reacción entre al menos un aditivo alcalino y el fosfato de hemipotasio.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que comprende también un desecante.
- 20 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el contenido en insolubles es inferior al 1%.
6. Procedimiento de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende las etapas de:
- 25 a. puesta en disposición de fosfato de hemipotasio que tiene un porcentaje de humedad inferior al 3%,
- b. adición de al menos un aditivo alcalino, siendo dicho al menos un aditivo alcalino, o cuando existen varios cada uno de ellos, un compuesto químico soluble en agua del cual una solución al 1% en peso tiene un pH superior a 7, estando la concentración en aditivo alcalino comprendida entre el 0,5 al 4% en peso con respecto a la composición total,
- 30 c. mezcla de las partículas de fosfato de hemipotasio y de dicho al menos un aditivo alcalino.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el fosfato de hemipotasio puesto en disposición tiene un porcentaje de humedad inferior al 1%.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que dicho al menos un aditivo alcalino está premezclado con un desecante.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 6 u 8, caracterizado por que comprende también una etapa de secado.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que dicho al menos un aditivo alcalino se selecciona de entre el grupo que consiste en un compuesto que comprende al menos un grupo funcional de tipo ortofosfato, pirofosfato, polifosfato o metafosfato, un óxido alcalino, y un óxido alcalinotérreo.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado por que dicho al menos un aditivo alcalino es una sal de fórmula $A_xH_{3-x}PO_4$, $A_yH_{4-y}P_2O_7$ o $A_zH_{5-z}P_3O_{10}$ en la que
- x es 2 o 3,
- 50 y es 3 o 4,
- z es 3, 4 o 5,
- 55 A es un catión de grado de oxidación +1.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que dicho al menos un aditivo alcalino se selecciona de entre el grupo que consiste en fosfato de tripotasio, fosfato de dipotasio, pirofosfato de tetrapotasio, y tripolifosfato de potasio, y las sales sódicas y amónicas correspondientes.
- 60 13. Utilización de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la horticultura.

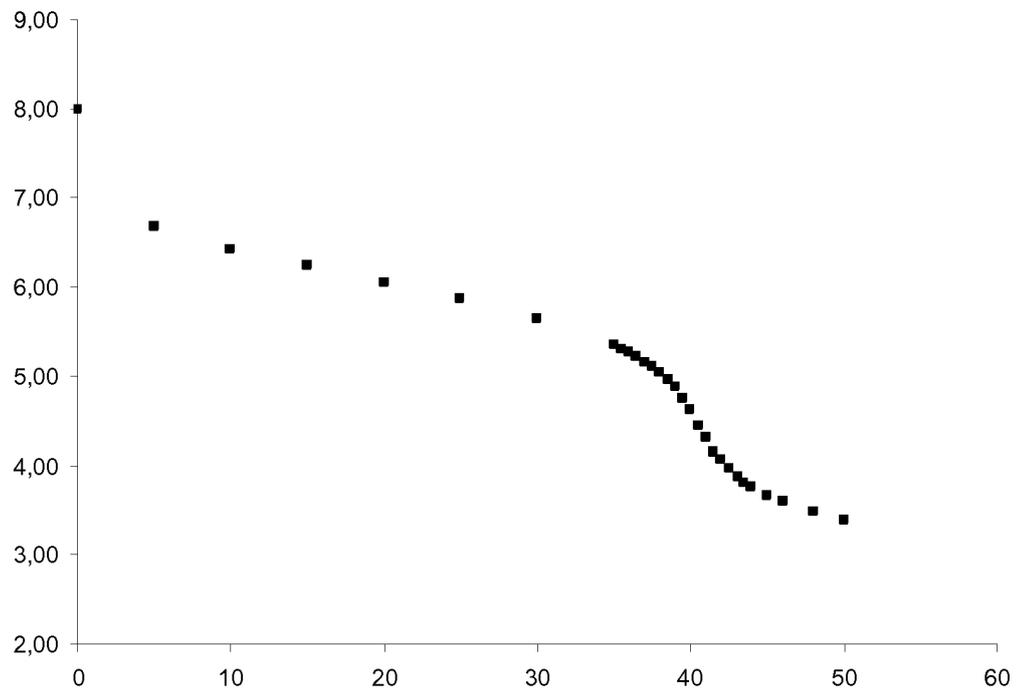


Fig. 1