



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-01646**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **28.08.1997**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
27.02.2004

BOPI nr. **2/2004**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 68633; 41393; 48058; FR 2186956;
2529187; RO 2066470**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO**

(73) Titular: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO**

(72) Inventatori: **SIMIONESCU CONSTANTIN, BUCUREȘTI, RO; LAURENȚIU VIORICA, BUCUREȘTI, RO;
MOROIANU SOFIA, BUCUREȘTI, RO; BĂLEANU GEORGETA, BUCUREȘTI, RO; STĂNESCU
NICULINA, BUCUREȘTI, RO**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FOSFATULUI DICALCIC
DE UZ COSMETIC**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a fosfatului dicalcic de uz cosmetic prin reacția dintre acidul fosforic și o sare de calciu, cu sau fără agent de stabilizare. Un amestec de soluție de acid fosforic și clorură de calciu, în raport $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,75 \dots 0,83$, reacționează cu ioni Na^+ din soluții diluate de carbonat sau hidroxid

de sodiu. Reacția are loc la temperatura mediului, rezultând o suspensie de fosfat dicalcic, care se filtrează, produsul rezultat fiind prelucrat prin operații de spălare, uscare și măcinare.

Revendicări: 3

RO 119014 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a fosfatului dicalcic, utilizabil în industria cosmetică.

Este cunoscut un procedeu de obținere a fosfatului dicalcic anhidru, care utilizează acid fosforic de concentrație 20...80% și oxid de calciu solid, reacția având loc la temperaturi de 65...98°C, procedeu care, pe lângă faptul că necesită materii prime scumpe, prin utilizarea CaO solid există pericolul impurificării produsului finit cu CaO nereacționat, prezentând și inconvenientul unui consum energetic ridicat.

Un alt procedeu constă în injectia acidului fosforic, conținând 20...60% P_2O_5 într-un pat mobil de oxid sau hidroxid de calciu, la temperatură înaltă, când rezultă un fosfat dicalcic, impurificat cu fosfat tricalcic sau cu CaO nereacționat, procedeul având, ca dezavantaj, necesitatea răcirii produsului intermediar la mai puțin de 60°C, reinjectarea restului de acid fosforic în produsul intermediar, maturarea la 15...30°C și uscarea produsului la 80...150°C, ceea ce complică procesul.

Fosfatul dicalcic se mai poate obține prin reacția unei soluții de fosfat disodic, produs de sinteză, scump, cu o soluție de azotat sau clorura de calciu, la $pH = 6,6$. Produsul finit este un fosfat dicalcic dihidrat, stabilizat cu 0,5% pirofosfat de sodiu. Reacția are loc la temperatura de 45°C, iar soluțiile mume, rezultate, sunt constituite din clorură sau azotat de sodiu care, nefiind recuperate, contribuie la poluarea mediului.

Problema tehnică, pe care o rezolvă prezenta invenție constă în alegerea unor materii prime, accesibile și în stabilirea atât a caracteristicilor impuse acestora, cât și a parametrilor de lucru, astfel încât să se asigure obținerea, în condiții ecologice, fie a unui produs finit stabilizat - fără riscul deshidratării lui, fie a unui produs anhidru, în contextul îndeplinirii cerințelor impuse de utilizarea în domeniul cosmetic.

Procedeul de obținere a fosfatului dicalcic, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior, prin aceea că amestecul constituit din soluție de clorură de calciu, care poate fi și cea rezultată din fabricarea sodei calcinate și acid fosforic, cu o concentrație de 20...25% P_2O_5 , la un raport masic CaO: P_2O_5 cuprins între 0,75 și 0,83, reacționează în una sau două trepte, prin temperatura mediului, cu ionii de sodiu constituiți în soluții de 10...20% carbonat de sodiu sau 5...15% hidroxid de sodiu, introduși în reacție, în raport stoechiometric față de $CaCl_2$, reacția desfășurându-se timp de 45...75 min, în prezența sau absența unui agent de stabilizare, ales dintre pirofosfați de metale alcaline sau alcalino-pământoase, hexametafosfați alcalini, tripolifosfați alcalini și alcalino-pământoși, eventual, fosfați de magneziu, după care masa de reacție se prelucrează prin operații cunoscute, iar produsul rezultat poate fi, după caz, fie sub forma dihidrat stabilizat, fie sub forma anhidră.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- procedeul decurge în condiții de consumuri energetice scăzute, datorate lucrului la temperatura ambiantă și utilizează materii prime ieftine, sub formă de soluții cu concentrații reduse în substanța activă, fapt care permite recircularea parțială a apelor de spălare, rezultate din proces și care asigură, în același timp, protecția mediului înconjurător prin reducerea substanțială a poluării efluenților cu ioni Cl^- ;

- permite obținerea unui fosfat dicalcic de puritate ridicată, concomitent cu valorificarea unor soluții de clorură de calciu, care pot să conțină unele impurități sau care pot proveni, în anumite condiții ale compoziției prestabilite, din deșeurile rezultate de la fabricarea sodei calcinate;

- procedeul permite atât obținerea formei dihidrat stabilizate, cât și a formei anhidre a fosfatului dicalcic, forme care însă prezintă caracteristicile impuse de utilizarea în domeniul cosmetic și, în același timp, asigură randamente ridicate de utilizare a fosforului și calciului în proces;

- produsul hidratat se utilizează și în formulările pastei de dinți, fără riscul deshidratării, asigurând proprietăți bune de extrudare a pastei de dinți din tuburi.

RO 119014 B1

Se prezintă, în continuare, trei exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. 9596,88 g amestec $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaCl}_2$, conținând 436,91 g P_2O_5 și 349,69 g Ca, preparat în prealabil, reacționează cu 4200 g soluție Na_2CO_3 conținând 578,33 g Na_2CO_3 , sub agitare, la temperatura mediului, în unul sau mai multe reactoare dispuse în cascadă, într-un timp de reacție de 45...75 min, rezultând o suspensie cu un pH care favorizează formarea fosfatului dicalcic. Reacția se desfășoară continuu, prin dozarea simultană a reactanților, pe zestre de suspensie și cu evacuarea continuă a suspensiei de fosfat dicalcic, la utilajul de separare-spălare a precipitatului rezultat. În faza finală a reacției, se introduce un agent de stabilizare în cantitate de 0,5% calculată în raport cu produsul finit.

55

Suspensia se supune filtrării/centrifugării, rezultând o soluție mumă conținând circa 9% NaCl și 0,3% fosfat dicalcic, care se poate valorifica la NaCl cristalizată de calitate "alimentar", și un precipitat umed de fosfat dicalcic dihidrat conținând circa 22,3% apă liberă. Precipitatul se spală pe utilajul de separare, cu apa potabilă sau demineralizată, la un raport de spălare S:L = 1: 3,7 rezultând un produs umed spălat și apa de spălare care conține 0,85% NaCl și circa 0,05% fosfat dicalcic.

60

Precipitatul umed, spălat, este supus uscării în condiții cunoscute, rezultând 1000 g fosfat dicalcic dihidrat conținând 41,2% P_2O_5 , 32,315% CaO și 0,2% H_2O liberă, la un randament global de valorificare a P_2O_5 -ului de 93,22%.

65

Produsul finit uscat se macină până la o finețe care să permită obținerea unei cifre de sedimentare de 70...75, operație în cursul căreia se introduce agent de stabilizare, în proporție de 0,5% față de produsul finit.

70

Exemplul 2. 766,8 g acid fosforic conținând 495,17 g P_2O_5 se amestecă cu 8081,07g soluție CaCl_2 conținând 371,38 g CaO și 838,21 g apă spălare rezultând 9686,88 g amestec care se dozează pe zestre de suspensie, simultan cu 4364,71 g soluție NaOH, constituită din 1091,18 g NaOH 40% și 3273,53 g apă de spălare, în condițiile de lucru prezentate la exemplul 1, în suspensia rezultată fiind introdus agent de stabilizare în proporție de 0,5% față de produsul finit.

75

Suspensia se supune filtrării/centrifugării, rezultând o soluție mumă, conținând circa 10,44% NaCl și 0,52% fosfat dicalcic, care se poate valorifica la NaCl cristalizată de calitate "alimentar" și un precipitat umed de fosfat dicalcic dihidrat conținând circa 21,8% apă liberă. Precipitatul se spală pe utilajul de separare cu apă potabilă sau demineralizată la un raport de spălare S:L = 1:3,2, rezultând un produs umed spălat și apă de spălare, care, în proporție de circa 61...62%, se recirculă în proces, restul evacuându-se la canal.

80

Precipitat umed spălat este supus uscării în condiții cunoscute rezultând 1000 g fosfat dicalcic dihidrat conținând 41,5% P_2O_5 , 32,5% CaO și 0,044% Cl⁻, la un randament global de valorificare a P_2O_5 -ului de 93,85%.

85

Produsul finit uscat se macină la finețea necesară, operație în cursul căreia se introduce agent de stabilizare în proporție de 0,5...1% față de produsul finit.

Exemplul 3. 3004,1 g amestec $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaCl}_2$ conținând 123,56 g P_2O_5 și 102,56 g CaO se dozează simultan cu 1102,2 g Na_2CO_3 conținând 182,05 g Na_2CO_3 , pe 1906,6 g suspensie de fosfat dicalcic, constituită din 1042,9 g suspensie rezultată din proces și 863,7 g apă de spălare, conținând 60,45 g P_2O_5 și 48,62 g CaO, la temperatura mediului, astfel încât timpul de reacție să fie de 60 min.

90

Din 6012,9 g suspensie rezultată din proces, conținând 184,01 g P_2O_5 și 151,18 g CaO, 4970 g, se trimite la separare prin filtrare/centrifugare, rezultând 556,5 g precipitat umed de fosfat dicalcic și 4413,5 g soluție mumă.

95

Precipitatul umed de fosfat dicalcic conținând 123,5 g P_2O_5 și 102,5 g CaO se spală cu apă potabilă sau demineralizată, la un raport S:L = 1:3,5 rezultând apă de spălare și CaHPO_4 umed spălat, care, după uscare la temperatura de 120°C, conduce la obținerea a 226 g CaHPO_4 anhidru conținând circa 0,3% H_2O . Randamentul de valorificare a P_2O_5 este de 95,5%.

100

Revendicări

105 1. Procedeu de obținere a fosfatului dicalcic de uz cosmetic, prin reacția dintre acidul
fosforic și o sare de calciu, cu sau fără agent de stabilizare, **caracterizat prin aceea că**
amestecul constituit din soluție de clorură de calciu, care poate fi și cea rezultată din fabri-
carea sodei calcinate și acid fosforic, cu o concentrație de 20...25% P_2O_5 , la un raport masic
CaO: P_2O_5 cuprins între 0,75...0,83, reacționează în una sau două trepte, prin temperatura
110 mediului, cu ioni de sodiu constituiți în soluții de 10...20% carbonat de sodiu sau 5...15%
hidroxid de sodiu, introduși în reacție în raport stoechiometric față de $CaCl_2$, reacția des-
fășurându-se timp de 45...75 min, în prezența sau absența unui agent de stabilizare, ales
dintre pirofosfați de metale alcaline sau alcalino-pământoase, hexametafosfați alcalini, tripoli-
fosfați alcalini și alcalino-pământoși eventual fosfați de magneziu, după care masa de reacție
se prelucrează prin operații cunoscute, iar produsul rezultat poate fi, după caz, fie sub forma
115 dihidrat stabilizat, fie sub forma anhidră.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** utilizează acid fos-
foric termic sau purificat prin extracție cu solvenți de concentrație 20...25% P_2O_5 .

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de stabili-
zare poate fi introdus fie la faza de reacție, fie la faza de măcinare, fie în ambele faze, în
120 proporție totală de 1...1,5% față de produsul finit, iar produsul finit rezultat este fosfatul dical-
cic dihidrat stabilizat.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Stela Florea**

Examinator: **ing. Ana Andrei**

