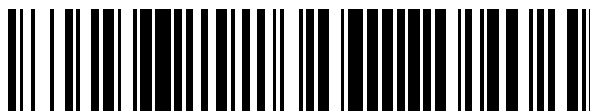


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 427**

51 Int. Cl.:

C05B 7/00 (2006.01)

C05C 1/02 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2007** **E 07710124 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014** **EP 1981829**

54 Título: **Composiciones que comprenden sales dobles de nitrato de amonio**

30 Prioridad:

13.01.2006 US 759121 P

12.01.2007 US 622939

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

14.07.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

**101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**KWEEDER, JAMES A. y
IWAMOTO, NANCY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 476 427 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

Composiciones que comprenden sales dobles de nitrato de amonio

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a composiciones de nitrato de amonio, y más particularmente a composiciones de nitrato de amonio que comprenden una o más sales dobles de nitrato de amonio. Las composiciones de la presente invención son útiles generalmente como fertilizantes y tienen preferiblemente niveles deseables de iones nitrato y resistencia relativamente alta a la detonación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Es bien sabido que, debido a su alta concentración de iones nitrato, el nitrato de amonio tiene usos importantes en el campo de la agricultura en general y la fertilización en particular. Sin embargo, es asimismo bien conocido que el nitrato de amonio, en muchas de las formas en las que se ha utilizado comúnmente hasta ahora es relativamente difícil y potencialmente peligroso de manipular comercialmente en grandes cantidades, y/o de almacenar en grandes masas (tales como las que existen en los almacenes comerciales y tolvas de almacenamiento), especialmente durante periodos de tiempo relativamente largos. Adicionalmente, ha llegado a saberse que muchas de las formas de nitrato de amonio utilizadas comúnmente hasta ahora tenían cierta tendencia a detonar en condiciones relativamente moderadas, y por esta razón se ha abusado de ellas y se han utilizado indebidamente como material explosivo.

20 El uso de nitrato de amonio en la forma de una sal doble con sulfato de amonio para el propósito de reducir las propiedades peligrosas de nitrato de amonio ha sido sugerido en la Patente de Estados Unidos 6,689,181. Por el contrario, el uso de nitrato de amonio en la forma de la sal doble trinitrato de dietilenotriamina ha sido sugerido para uso debido a sus propiedades explosivas y tendencias a la detonación aumentadas. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 4,481,048. Así pues, es difícil predecir previamente con algún grado de precisión qué impacto, en su caso, tendrá una forma particular de nitrato de amonio, particularmente nitrato de amonio en la forma de una sal doble, sobre las propiedades explosivas de un material o la tendencia de un material a detonar,

25 US 3,366,468 da a conocer composiciones fertilizantes que contienen una combinación de nitrato de amonio y fosfato de amonio. El fosfato de amonio puede contener adicionalmente cloruro de potasio o sulfato de amonio.

Sumario de la invención

30 La presente invención proporciona composiciones fertilizantes de nitrato de amonio que comprenden nitrato de amonio en la forma de una sal doble con al menos un segundo compuesto, estando presente dicho segundo compuesto en condiciones y en cantidades eficaces para reducir sustancialmente la sensibilidad a la detonación de la composición y/o mejorar de algún otro modo una propiedad deseada de la composición. El segundo compuesto se selecciona del grupo constituido por molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio, hidroxinitrato de neodimio, y combinaciones de dos o más de éstos. En realizaciones muy preferidas, las presentes composiciones están constituidas esencialmente por una o más sales dobles de nitrato de amonio y un segundo compuesto como se describe en esta memoria.

35 Otro aspecto de la presente invención proporciona métodos para reducir la sensibilidad a la detonación de composiciones que contienen nitrato de amonio en la forma de una sal doble con uno o más compuestos adicionales eficaces para reducir sustancialmente la sensibilidad a la detonación de la composición, seleccionándose preferiblemente dicho compuesto adicional del grupo constituido por molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio, hidroxinitrato de neodimio, y combinaciones de dos o más de éstos.

40 Las composiciones exhiben una sensibilidad reducida a la detonación con relación a composiciones constituidas esencialmente por nitrato de amonio.

45 Como se utiliza en esta memoria, la expresión "composición de nitrato de amonio" se refiere en general a composiciones que contienen nitrato de amonio en cualquier forma, con inclusión de la forma de sal doble con otros compuestos.

50 Como se utiliza en esta memoria, el término "sal doble" se refiere a una sal constituida por al menos dos tipos diferentes de cationes y un tipo de anión o de al menos dos diferentes tipos de aniones y un tipo de catión. Así pues, debe entenderse que la expresión "sal doble de nitrato de amonio" significa una combinación de nitrato de amonio y otro compuesto de tal manera que se forma un nuevo compuesto que es cristalográficamente distinto de cualquiera de los constituyentes.

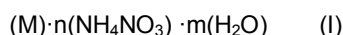
En realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención tienen una concentración relativamente baja de sal AN simple. Como se utiliza en esta memoria, el término "AN simple" se refiere a una sal en la cual sustancialmente la totalidad de los cationes son amonio y sustancialmente la totalidad de los aniones son nitrato. En

realizaciones muy preferidas, las composiciones de la presente invención no contienen cantidad sustancial alguna de sal AN simple, en ciertas realizaciones las composiciones contienen no más que cantidades traza de sal AN simple.

Preferiblemente, las presentes composiciones, en particular en la forma de fertilizantes y cuando se utilizan en conexión con métodos que implican manipulación de los fertilizantes, no se consideran materiales peligrosos conforme al Título 49 del Código de Regulaciones Federales, "Transportation", Part 172, "Hazardous Materials Table", 1 de octubre de 2000, y tampoco están, preferiblemente, clasificados como oxidantes conforme a las Recomendaciones de las Naciones Unidas sobre el Transporte de Mercancías Peligrosas, Manual de Tests y Criterios, 1995", "Section 34, Procedures Classification, Test Methods and Criteria Relating to Oxidizing Substances of Division 5,1".

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

Un aspecto de la presente invención proporciona composiciones que tienen preferiblemente propiedades deseables en la agricultura, tales como las que se requerirían para fertilizantes y análogos, y una resistencia elevada a la detonación en comparación con la sal AN simple. En realizaciones preferidas, la presente invención proporciona composiciones fertilizantes que comprenden una o más sales dobles de la fórmula (I):



donde

M es un par catión-anión seleccionado del grupo constituido por molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio e hidroxinitrato de neodimio,

n es desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3, y

m es desde aproximadamente 0 a aproximadamente 10.

En realizaciones preferidas, las presentes composiciones se caracterizan por estar constituidas de, y preferiblemente están constituidas esencialmente por, componentes (preferiblemente sales dobles) que son componentes de baja exotermia y/o que son resistentes a la pérdida de cohesión.

De modo más específico, en realizaciones preferidas las presentes composiciones se caracterizan por estar compuestas de, y con preferencia estar constituidas esencialmente por, componentes del compuesto I que exhiben al menos un aumento de 2 veces en estabilidad a la reacción con respecto a la del nitrato de amonio, donde la diferencia de estabilidad a la reacción se determina por comparación de las exotermias de reacción de (I) con la del nitrato de amonio. La exotermia de reacción, como se utiliza en esta memoria, se define por la energía desprendida durante la reacción de descomposición del compuesto (I) en partes de composición que incluyen (pero que no abarcan todas ellas) NO, NO₂, N₂O, N₂, H₂O, NH₃ y HNO₃. Preferiblemente, la exotermia de reacción de las sales dobles preferidas de la presente invención, como se utilizan en la presente composición y en los fertilizantes, es sustancialmente mayor que aproximadamente la exotermia de reacción de AN, y de modo aún más preferible es sustancialmente mayor que aproximadamente la exotermia de reacción de la sal doble ANS 2:1.

En muchas realizaciones se prefiere también que las presentes composiciones se caractericen por estar construidas de, y con preferencia estar constituidas esencialmente por sales dobles, que exhiben una temperatura de estabilidad a la cohesión de al menos aproximadamente 500°K, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 600°K. Como se utiliza en esta memoria, la temperatura de estabilidad a la cohesión se refiere a la temperatura a la cual los componentes de la sal doble comienzan a exhibir una pérdida de cohesión significativa. Se prefiere también que las presentes composiciones se caractericen por estar constituidas de, y con preferencia estar constituidas esencialmente por sales dobles, que exhiben mayor estabilidad a la cohesión que la del nitrato de amonio, donde la diferencia de estabilidad cohesiva se determina por comparación de las exotermias de cohesión de (I) con la del nitrato de amonio. En una realización preferida, la mejora en estabilidad a la cohesión es un aumento al doble en estabilidad respecto a la del nitrato de amonio. Como se utiliza en esta memoria, la exotermia cohesiva significa la energía libre termodinámica liberada cuando el material a granel representado por $[(M) \cdot n(NH_4NO_3) \cdot m(H_2O)]_n$ (II), se descompone en las partes de su composición representadas por (I) y donde un compuesto cohesivamente inestable tiene un valor negativo de energía libre y un compuesto más estable tiene un valor positivo a una temperatura de aproximadamente 600°K. Preferiblemente, la exotermia de cohesión de las sales dobles de la presente invención, como se utilizan en la presente composición y en fertilizantes, es sustancialmente mayor que aproximadamente la exotermia de cohesión de AN, y con mayor preferencia aún es sustancialmente mayor que aproximadamente la exotermia de cohesión de la sal doble ANS 2:1.

Otro aspecto de la presente invención proporciona composiciones y métodos para reducir la sensibilidad a la detonación de composiciones que contienen nitrato de amonio en dicha forma de sales dobles, eficaz para proporcionar un nivel relativamente bajo de sensibilidad a la detonación de la composición como se mide por al menos uno, y preferiblemente ambos de: a) aumento en la temperatura de comienzo; o b) aumento de la velocidad

de calentamiento en el DTA, con relación en cada caso al valor exhibido para la misma por la sal doble sulfato-nitrato de amonio 2:1 (2:1 ASN).

Por ejemplo, se ha utilizado un Analizador Termo-Gravimétrico (TGA), modelo número RT6220 vendido por Seiko Instruments para evaluar ASN 2:1 respecto a temperatura de comienzo, pérdida de peso (para indicar la presencia de una reacción), y caída pico aproximada de la velocidad de calentamiento. Los expertos en la técnica apreciarán que los resultados particulares aquí consignados para estos materiales, si bien son generalmente indicativos de las propiedades de estos materiales, se utilizan aquí fundamentalmente para propósitos de comparación a fin de ilustrar la mejora de eficiencia relativa alcanzada por las composiciones y los métodos de la presente invención.

	Muestra	Comienzo (°C)	Pérdidas (% peso)	DTA (μV)
10	2:1 ASN	222,4	38,3	2,29
		222,9	41,5	2,08
		222,4	39,5	1,12
15		220,7	38,8	1,74
		224,1	41,2	1,44
		223,2	39,6	1,30
		223,5	38,4	2,10
20	2:1 Valor medio ASN	222,7	39,6	1,72
	2:1 Desviación Estándar ASN	1,1	1,3	0,45

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos de la presente invención producen una temperatura de comienzo, preferiblemente como se mide de acuerdo con el uso conocido del modelo TGA número RT6220 vendido por Seiko Instruments, que no es sustancialmente inferior a la temperatura de comienzo de 2:1 ASN, y de modo más preferible al menos aproximadamente 1°C superior a la temperatura de comienzo de 2:1 ASN, y con más preferencia al menos aproximadamente 3°C superior a la temperatura de comienzo de 2:1 ASN. En ciertas realizaciones preferidas, la temperatura de comienzo de las presentes composiciones es al menos aproximadamente 220°C, y de modo más preferible al menos aproximadamente 223°C.

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos de la presente invención producen una caída pico en la velocidad de calentamiento (PDHR), preferiblemente como se mide por análisis térmico diferencial (DTA) de acuerdo con el uso conocido del modelo TGA No. RT6220 vendido por Seiko Instruments, que no es sustancialmente inferior a aproximadamente la PDHR de 2:1 ASN, con más preferencia al menos aproximadamente 15% relativo mayor, de modo más preferible al menos aproximadamente 50% relativo mayor que la PDHR de 2:1 ASN, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 200% relativo mayor que la PDHR de 2:1 ASN. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos de la presente invención producen una caída pico en la velocidad de calentamiento (PDHR), con preferencia como se mide por análisis térmico diferencial (DTA) de acuerdo con el uso conocido del modelo TGA No. RT6220 vendido por Seiko Instruments, que es al menos aproximadamente 0,5 μV mayor que, de modo más preferible al menos aproximadamente 1 μV mayor que, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 2 μV mayor que la PDHR de 2:1 ASN.

EJEMPLOS

Ejemplo Comparativo 1

Se testa nitrato de amonio utilizando un cálculo de mecánica cuántica para determinar sus propiedades características y se encuentra que tiene un intervalo de exoterma energética exento de reacción que va desde aproximadamente -0,5 a aproximadamente -0,9 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K respectivamente, y un intervalo de exoterma energética exento de cohesión de aproximadamente 0,06 a aproximadamente -0,9 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente. Se encuentra que el AN es cohesivamente inestable a temperaturas superiores a aproximadamente 200°K.

Ejemplo Comparativo 2

Se testa una sal doble sulfato-nitrato de amonio 2:1 utilizando un cálculo de mecánica cuántica para determinar sus propiedades características y se encuentra que tiene un intervalo de exoterma energética exento de reacción de aproximadamente -0,15 a aproximadamente -0,7 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K respectivamente, y un intervalo de exoterma energética exento de cohesión de aproximadamente 0,06 a aproximadamente -0,25 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente. Se ha encontrado que el ASN es cohesivamente inestable a temperaturas superiores a aproximadamente 500°K.

Ejemplo Comparativo 3

Se evalúa una sal doble 1:1 de nitrato de calcio y nitrato de amonio (CAN) para determinar sus propiedades características y se encuentra que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de reacción de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,3 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K respectivamente, y un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,08 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente.

Ejemplo Comparativo 4

Se evalúa una sal doble 2:1 de nitrato de amonio:nitrato-fosfato (APN) para determinar sus propiedades características, y se encuentra que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,04 a aproximadamente -0,07 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente.

Ejemplo Comparativo 5

Se evalúa una sal doble 2:1 de nitrato de amonio-nitrato de potasio (KAN) para determinar sus propiedades características, encontrándose que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de reacción de aproximadamente 0,17 a aproximadamente -0,21 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K respectivamente, y un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,01 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente.

Ejemplo Comparativo 6

Se evalúa una sal doble 2:1 de nitrato de amonio:nitrato de magnesio (MgAN) para determinar sus propiedades características, encontrándose que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de reacción de aproximadamente 0,4 a aproximadamente -0,2 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K respectivamente, y un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente -0,025 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente.

Ejemplo 1

Se evalúa una sal doble 2:1 de nitrato de amonio:hexafluorosilicato de amonio (ASiFN) utilizando un cálculo de mecánica cuántica para determinar sus propiedades características, encontrándose que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,09 a aproximadamente -0,03 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente.

Ejemplo 2

Se testa una sal doble 2:1 de nitrato de amonio:molibdenato de amonio (AMoON) para determinar sus propiedades características y se encuentra que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,05 a aproximadamente -0,01 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente.

Ejemplo 3

Se testa una sal doble 3:1 de nitrato de amonio:hidroxinitrato de neodinio (ANdOHN) para determinar sus propiedades características, encontrándose que tiene un intervalo de exoterminia energética exento de reacción de aproximadamente -1,06 a aproximadamente -1,07 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K respectivamente, y un intervalo de exoterminia energética exento de cohesión de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,5 kcal/g a temperaturas de aproximadamente 200°K y 600°K, respectivamente. Se encuentra que el ANdOHN es cohesivamente estable.

Ejemplo Comparativo 7

Se prepara una sal doble de nitrato de amonio:nitrato de potasio en una ratio molar 1:1. La sal doble se testa luego respecto a temperatura de comienzo y DTA de acuerdo con los procedimientos arriba indicados. Adicionalmente, se monitoriza y se comunica la pérdida de peso en la composición. La pérdida de peso es un indicador de la existencia de una reacción. El test se repite posteriormente. Los resultados se consignan a continuación en la Tabla 1

Tabla 1

Temperatura de Comienzo °C	Pérdida de Peso (% p.)	DTA (μV)
222,4	44,0	5,10
219,9	42,7	1,98

Como puede verse por los resultados anteriores, esta sal doble produce una DTA y una temperatura de comienzo dentro de ciertas realizaciones preferidas de la presente invención.

Ejemplo Comparativo 8

- 5 Se prepara una sal doble de nitrato de amonio:fosfato-nitrato en una ratio molar 1:1. La sal doble se testa luego respecto a temperatura de comienzo y DTA de acuerdo con los procedimientos arriba indicados. Adicionalmente, se monitoriza y e informa la pérdida de peso en la composición. La pérdida de peso es un indicador de la existencia de una reacción. El test se repite posteriormente. Los resultados se consignan a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Temperatura de Comienzo °C	Pérdida de Peso (% p.)	DTA (μ V)
225,9	51,9	<<1,7
228,9	47,0	<<1,7

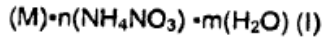
10

Como puede verse por los resultados anteriores, esta sal doble produce un DTA y una temperatura de comienzo dentro de ciertas realizaciones preferidas de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Fertilizante que comprende nitrato de amonio (AN) en la forma de una sal doble con al menos un segundo compuesto seleccionado del grupo constituido por molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio, hidroxinitrato de neodimio, y combinaciones de dos o más de estos.

5 2. Fertilizante conforme a la reivindicación 1, que comprende al menos una sal doble de la fórmula (I)



donde

M es un par catión-anión seleccionado del grupo constituido por molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio e hidroxinitrato de neodimio,

10 n es desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3, y

m es desde aproximadamente 0 a aproximadamente 10.

3. Fertilizante conforme a la reivindicación 1 ó 2, en donde dicha sal doble de nitrato de amonio tiene una exotermia de reacción a aproximadamente 600°K mayor que aproximadamente -0,5 kcal/g.

15 4. Fertilizante conforme a cualquier reivindicación anterior, en donde dicha sal doble de nitrato de amonio tiene una temperatura de estabilidad cohesiva de al menos aproximadamente 500°K.

5. Fertilizante conforme a la reivindicación 3, en donde dicha sal doble tiene una exotermia de cohesión mayor que aproximadamente -0,25 kcal/g

6. Un método para reducir la sensibilidad a la detonación de composiciones que contienen nitrato de amonio, que comprende

20 proporcionar una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.