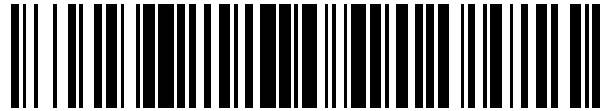


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 871**

51 Int. Cl.:

C05C 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2007 E 07710125 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1981830**

54 Título: **Composiciones estabilizadas que comprenden nitrato de amonio**

30 Prioridad:

13.01.2006 US 758642 P
12.01.2007 US 622878

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:

KWEEDER, JAMES A. y
WILLIAMS, RICHARD J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 477 871 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 estabilizadas que comprenden nitrato de amonio

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones de nitrato de amonio, y más particularmente a composiciones estabilizadas o desensibilizadas que contienen nitrato de amonio, así como a procedimientos para la producción de las mismas. Las composiciones de la presente invención son generalmente útiles como fertilizantes y preferiblemente tienen niveles deseables de iones nitrato y una resistencia relativamente alta a la detonación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es bien conocido 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, en particular, en la fertilización. Sin embargo, también es bien conocido que el nitrato de amonio, en muchas de las formas en las que se ha utilizado hasta ahora comúnmente, es relativamente difícil y potencialmente peligroso de manipular comercialmente en grandes cantidades, y/o de almacenar en grandes masas (tal como ocurre en almacenes y contenedores de almacenamiento comercial), especialmente durante períodos de tiempo relativamente largos. Además, se ha sabido que muchas de las formas de nitrato de amonio, hasta ahora utilizadas comúnmente, han tenido una tendencia a detonar en condiciones relativamente suaves y, por lo tanto, han sido a veces objeto de abusos y males usos como un material explosivo.

Se han propuesto varias soluciones potenciales al problema de la explosividad y/o la detonabilidad de composiciones que contienen nitrato de amonio. Por ejemplo, el uso de nitrato de amonio en forma de una sal doble con sulfato de amonio con el fin de reducir las propiedades peligrosas del nitrato de amonio ha sido sugerido en la Patente de Estados Unidos 6.689.181. Por otro lado, se ha sugerido el uso de nitrato de amonio en forma de una sal doble trinitrato de dietilentriamina para el uso debido a sus propiedades explosivas incrementadas y a las tendencias de detonación. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 4.481.048. Por lo tanto, es difícil predecir de antemano con cualquier grado de precisión qué impacto tendrá, en todo caso, una forma particular de nitrato de amonio, en particular nitrato de amonio en forma de una sal doble, sobre las propiedades explosivas del material o la tendencia del material a detonar. Por lo tanto, mientras que las soluciones antes mencionadas y otras soluciones han proporcionado resultados mejorados al menos en algunas circunstancias, los solicitantes han llegado a reconocer que se puede lograr una ventaja sustancial e inesperada mediante la incorporación de determinados materiales o agentes en tales composiciones y composiciones similares. Además de ello, los solicitantes han llegado a apreciar que determinados agentes estabilizantes que, de otro modo, podrían ser considerados para su uso en relación con composiciones y, en particular, composiciones fertilizantes, pueden tener un efecto perjudicial sobre las características de la composición para su propósito independiente. Por ejemplo, determinadas composiciones pueden no ser tan eficaces como se desee con respecto a proporcionar una nutrición y/u otros ingredientes beneficiosos para el suelo o para la vida de las plantas en el mismo.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

La presente invención proporciona composiciones que comprenden nitrato de amonio en forma de una sal doble y al menos un agente estabilizante. Tal como se utiliza la expresión en esta memoria, "nitrato de amonio" está destinado a significar y abarcar dentro de su alcance al nitrato de amonio en cualquiera de sus formas, incluida en forma de nitrato de amonio libre y nitrato de amonio en forma de una cualquiera de las sales que es capaz de formar, incluyendo las formulaciones de sal doble descritas en la Patente de Estados Unidos 6.689.181 y la solicitud provisional 60/758.652 en tramitación. Se prefiere que el agente estabilizante, al que a veces se alude también como un agente desensibilizante, esté presente bajo condiciones y en cantidades eficaces para reducir sustancialmente la sensibilidad a la detonación de la composición y/o para mejorar de otro modo una propiedad deseada de la composición, y también preferiblemente al mismo tiempo que no tenga un efecto negativo sustancial sobre el uso o las propiedades de las composiciones, particularmente la utilidad de composiciones fertilizantes para su finalidad prevista.

Las presentes composiciones incluyen nitrato de amonio en forma de una sal doble con un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio, hidroxinitrato de neodimio, y combinaciones de dos o más de éstos. La composición comprende, además, un agente estabilizante. En realizaciones altamente preferidas, las presentes composiciones consisten esencialmente en una o más sales dobles de nitrato de amonio y un agente estabilizante de acuerdo con la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención proporciona métodos para reducir la sensibilidad a la detonación de composiciones que contienen nitrato de amonio mediante la inclusión en tales composiciones de uno o más

5 compuestos adicionales, eficaces para reducir sustancialmente o mantener en un nivel bajo la sensibilidad a la detonación de la composición. De acuerdo con determinadas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos producen una sensibilidad reducida a la detonación según se mide por al menos uno, y preferiblemente ambos de: a) aumento de la temperatura de inicio; o b) aumento de la velocidad de calentamiento de DTA, cada uno en relación con el valor para la misma exhibida por nitrato de sulfato de amonio 2:1 sal doble (ASN 2:1).

10 Por ejemplo, se ha utilizado un analizador térmico gravimétrico (TGA), número de modelo RT6220, vendido por Seiko Instruments para evaluar tanto la sal sencilla AN como ASN 2:1 para la temperatura de inicio, la pérdida de peso (para indicar la presencia de una reacción), y la caída del pico aproximada en la velocidad de calentamiento. Los expertos en la técnica apreciarán que los resultados particulares reseñados aquí para estos materiales, aun cuando son generalmente indicativos de las propiedades de estos materiales, se utilizan en esta memoria principalmente para propósitos de comparación para ilustrar la mejora del comportamiento relativo alcanzado por las composiciones y métodos de la presente invención.

15	Muestra	Inicio (C)	Pérdida (% en peso)	DTA (uV)
	ASN 2:1	222,4	38,3	2,29
		222,9	41,5	2,08
		222,4	39,5	1,12
20		220,7	38,8	1,74
		224,1	41,2	1,44
		223,2	39,6	1,30
		223,5	38,4	2,10
25	ASN 2:1 Media	222,7	39,6	1,72
	ASN 2:1 Desviación Estándar	1,1	1,3	0,45

30 En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos de la presente invención producen una temperatura de inicio, preferiblemente según se mide de acuerdo con el uso conocido del Modelo TGA número RT6220 vendido por Seiko Instruments, que no está sustancialmente por debajo de la temperatura de inicio de ASN 2:1, y más preferiblemente al menos aproximadamente 1 °C por encima de la temperatura de inicio de ASN 2:1. En determinadas realizaciones preferidas, la temperatura de inicio de las presentes composiciones es de al menos aproximadamente 220 °C, y más preferiblemente de al menos aproximadamente 223 °C.

35 En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos de la presente invención producen una caída del pico de la velocidad de calentamiento (PDHR – siglas en inglés), preferiblemente según se mide mediante análisis térmico diferencial (DTA – siglas en inglés) de conformidad con el uso conocido del TGA Modelo N° RT6220 vendido por Seiko Instruments, que no está sustancialmente por debajo de aproximadamente la PDHR de ASN 2:1, más preferiblemente al menos aproximadamente 15 por ciento relativo mayor, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 50 por ciento en relación mayor que la PDHR de ASN 2:1. En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones y los métodos de la presente invención producen una caída del pico de la velocidad de calentamiento (PDHR), preferiblemente según se mide mediante análisis térmico diferencial (DTA) de conformidad con el uso conocido del TGA Modelo N° RT6220 vendido por Seiko Instruments, que es al menos aproximadamente 0,5 uV mayor, más preferiblemente al menos aproximadamente 1 uV mayor que, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 2 uV mayor que la PDHR de ASN 2:1.

50 Aunque se contempla que numerosos agentes estabilizantes pueden tener los resultados beneficiosos, y en particular los resultados beneficiosos inesperados y altamente deseables descritos anteriormente, se prefiere generalmente, no obstante, que las composiciones de la presente invención incluyan un agente estabilizante que se caracteriza por tener una tendencia a suprimir la tendencia a la descomposición de la composición. En realizaciones preferidas, dicho agente estabilizante comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en desoxidantes (incluidos los que se combinan con y evitan la oxidación ulterior de amoniaco), y agentes generadores de amonio.

55 Ejemplos de agentes estabilizantes que se contemplan para su uso en relación con la presente invención, ya sean solos o en combinación con otros agentes en la siguiente lista incluyen: nitrato de magnesio, sulfato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, tiourea y combinaciones de éstos.

60 En determinadas realizaciones preferidas, el agente estabilizante comprende una o más sales de metales, incluyendo aquellos que se pueden caracterizar como desoxidantes, en particular haluros de metales, sulfatos de metales, carbonatos de metales, nitratos de metales y mezclas de éstos. En determinadas realizaciones se prefiere que el metal que forma la sal de metal se seleccione de metales alcalinos y alcalinotérreos, más preferiblemente

metales alcalinos y alcalinotérreos del Período 3 o el Período 4 de la Tabla Periódica, e incluso más particularmente de potasio, magnesio, calcio y combinaciones de estos. Agentes estabilizantes adicionales de la invención incluyen MgSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , dolomita (CaMgCO_3), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y combinaciones de dos o más de éstos. Las solicitantes han encontrado que en determinadas realizaciones preferidas, el grupo del cual se selecciona el estabilizador no incluye haluros de litio, y particularmente fluoruro de litio.

Además, agentes estabilizantes de la invención incluyen tiourea, óxidos de silicio (incluyendo en particular SiO_2), tartrato de amonio, oxalato de amonio, sulfamato de amonio y combinaciones de éstos. Las solicitantes han encontrado que en determinadas realizaciones preferidas, el grupo del cual se selecciona el estabilizador no incluye urea, bifenilo, difenilamina, 2-aminoftaleno, 4-aminofenol, 1,3-dietil-1,3-difenilurea, hexametilen-tetramina, benzoato de amonio, 1,4-fenilendiamina, uretano o catecol.

La cantidad particular de agente estabilizante utilizada en cualquier composición particular es de 0,1% en peso a 20% en peso.

Las composiciones preferidas exhiben una sensibilidad reducida a la detonación con respecto a composiciones que consisten esencialmente en nitrato de amonio.

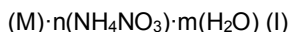
Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "composición de nitrato de amonio" se refiere, en sentido amplio, a composiciones que contienen nitrato de amonio en cualquier forma, incluyendo como la sal doble con otros compuestos.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "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 tipos diferentes de aniones y un tipo de catión. Por lo tanto, la expresión "sal doble de nitrato de amonio" se entiende que significa una combinación de nitrato de amonio y otro compuesto de tal manera como para formar un nuevo compuesto que es cristalográficamente distinto de cualquiera de los constituyentes.

En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones, incluyendo determinadas realizaciones que implican los fertilizantes y otros materiales de la presente invención, tienen una concentración relativamente baja de una sal sencilla AN. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "AN sencilla" se refiere a una sal en la que sustancialmente la totalidad de los cationes son de amonio y sustancialmente todos los aniones son nitrato. En determinadas realizaciones muy preferidas las composiciones y los materiales de la presente invención no tienen cantidad sustancial alguna de sal sencilla AN, y en determinadas realizaciones las composiciones no contienen más que cantidades traza de una sal sencilla AN.

Preferiblemente las presentes composiciones, en particular en forma de fertilizantes y cuando se utilizan en relación con métodos que implican la manipulación de los fertilizantes, no se consideran materiales peligrosos bajo el Título 49 del Código de Reglamentos Federales, "Transporte", Parte 172, "Tabla de Materiales Peligrosos", 1 de octubre de 2000, y están también preferiblemente no clasificadas como oxidantes bajo las Recomendaciones de las Naciones Unidas relativas al Transporte de Mercancías Peligrosas, Manual de Ensayos y Criterios, 1995", "Sección 34, Procedimientos de Clasificación, Métodos de Ensayo y Criterios Relacionados con Sustancias Oxidantes de la División 5.1".

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



en que M es un par de cationes-aniones seleccionado del grupo que consiste en fosfato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio e hidroxinitrato de neodimio,

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

m es de aproximadamente 0 a aproximadamente 10.

En realizaciones preferidas, las presentes composiciones se caracterizan por estar compuestas de, y preferiblemente consistir esencialmente en los componentes (preferiblemente sales dobles) que son componentes de exotermia bajos y/o que son resistentes a la pérdida de la cohesión.

También se prefiere en muchas realizaciones que las presentes composiciones se caractericen por estar compuestas de, y preferiblemente consistir esencialmente en,

componentes, y en particular sales dobles, que exhiben una temperatura de estabilidad cohesiva de al menos aproximadamente 500 °K, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 600 °K. Tal como se utiliza en esta memoria, la temperatura de estabilidad cohesiva se refiere a la temperatura a la que los componentes de la sal doble comienzan a mostrar una pérdida significativa de la cohesión. También se prefiere que las presentes composiciones se caractericen por estar compuestas de, y preferiblemente consistan esencialmente en componentes, y particularmente sales dobles, que exhiben una mayor estabilidad de la cohesión que la de nitrato de amonio, en que la diferencia de la estabilidad de cohesión se determina por comparación de las exotermias cohesivas del compuesto de fórmula (I) a la de nitrato de amonio de sal sencilla. En una realización preferida, la mejora en la estabilidad de cohesión es un aumento de dos veces la estabilidad en comparación con la sal sencilla nitrato de amonio. Tal como se utiliza en esta memoria, exotermia cohesiva significa la energía libre termodinámica liberada como el material a granel representado por $[(M) \cdot n(NH_4NO_3) \cdot m(H_2O)]_n$ (II), que se descompone en las partes de composición representadas por la Fórmula (I) y en que 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 cohesiva de las sales dobles preferidas de la presente invención, tal como se utiliza en la presente composición y fertilizantes, es sustancialmente mayor que aproximadamente la exotermia cohesiva de una sal sencilla AN, e incluso más preferiblemente es sustancialmente mayor que aproximadamente la exotermia cohesiva de la sal doble ASN 3:1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fertilizante que comprende nitrato de amonio en forma de una sal doble y al menos un agente estabilizante, en donde dicho al menos un agente estabilizante se selecciona del grupo que consiste en $MgSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, dolomita ($CaMgCO_3$), $Mg(NO_3)_2$ y combinaciones de dos o más de éstos, u
- 10 óxido de silicio, tiourea, tartrato de amonio, oxalato de amonio, sulfamato de amonio y combinaciones de éstos, en donde dicho al menos un agente estabilizante está presente en una cantidad de 0,1% en peso a 2% en peso, en donde la sal doble de nitrato de amonio y un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste en fosfato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de
- 15 amonio, hidroxinitrato de neodimio y combinaciones de dos o más de éstos, se combina de tal manera como para formar un nuevo compuesto que es cristalográficamente distinto de cualquiera de sus constituyentes.
2. Fertilizante de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho al menos un agente estabilizante comprende al menos un óxido de silicio, tiourea, tartrato de amonio, oxalato de amonio o sulfamato de amonio.
3. Fertilizante según la reivindicación 1, en donde dicho estabilizador provoca un incremento en la caída del pico de la velocidad de calentamiento (PDHR) de al menos aproximadamente 50% en relación con el valor de la misma exhibido por la sal doble de sulfato-nitrato de amonio 2:1 (ASN 2:1).
- 20 4. Un método para reducir la sensibilidad a la detonación de composiciones que contienen nitrato de amonio, que comprende proporcionar una composición según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.