

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 511**

51 Int. Cl.:

C05C 1/02 (2006.01)

C01C 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2009 PCT/US2009/049993**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10053604**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2009 E 09825152 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2315736**

54 Título: **Materiales compuestos de nitrato de amonio débilmente oxidantes y procedimientos para preparar dichas composiciones**

30 Prioridad:

15.07.2008 US 80898 P
08.07.2009 US 499598

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2019

73 Titular/es:

ADVANSIX RESINS & CHEMICALS LLC (100.0%)
300 Kimball Drive, Suite 101
Parsippany, NJ 07054, US

72 Inventor/es:

LEVY, ALAN, B.;
KWEEDER, JAMES, A.;
CARRAZZA, JOSE y
KUNZ, KENNETH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 734 511 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

Materiales compuestos de nitrato de amonio débilmente oxidantes y procedimientos para preparar dichas composiciones

5

Aplicación relacionada

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud Provisoria de los EE.UU. No. 61/080.898, depositada el 15 de julio de 2008.

10

Campo técnico

Esta descripción se refiere a procedimientos para la producción de compuestos de nitrato de amonio que comprenden nitrato de amonio y un agente de reducción de oxidación.

15

Antecedentes

Es bien sabido que, a causa de la alta concentración de iones de nitrato, el nitrato de amonio (incluyendo las sales dobles que comprenden nitrato de amonio) presentan usos importantes en el campo de la agricultura en general y en la fertilización en particular. Sin embargo, también es bien sabido que el nitrato de amonio, en muchas de las formas en que ha sido comúnmente usado hasta ahora, es relativamente difícil y potencialmente peligroso de manejar de manera comercial en grandes cantidades y/o de almacenar en grandes masas (como sucede en depósitos comerciales y cestos de almacenamiento), en especial por períodos de tiempo relativamente largos. Además, se ha dado a conocer que muchas de las formas del nitrato de amonio comúnmente usado hasta ahora han tenido una tendencia a detonarse bajo condiciones relativamente leves y, por lo tanto, a veces se ha abusado de los mismos y se les ha dado un mal uso como material explosivo.

20

25

Se han propuesto varias soluciones potenciales para el problema de la explosividad y/o la detonabilidad de composiciones que contienen nitrato de amonio. Por ejemplo, el uso de nitrato de amonio en la forma de una sal doble con sulfato de amonio con la finalidad de reducir las propiedades peligrosas de nitrato de amonio ha sido sugerido en el documento de los EE.UU. 6.689.181, cuyo asunto en cuestión se incorpora a la presente invención como bibliografía. Sin embargo, los procedimientos usados para formular dichos productos a bases de sales dobles son relativamente complejos. Por lo tanto, sería útil proporcionar compuestos de nitrato de amonio que son comparativamente seguros de manejar y procedimientos menos complejos para elaborar dichos compuestos. El documento de los EE.UU. 2002/098143 A1 describe un procedimiento para preparar polvo de nitrato de amonio en el que las partículas de nitrato de amonio se disuelven en un líquido y se mezclan con nitrato de potasio, después la mezcla se rocía, se liofiliza y se reduce a un tamaño de partícula de alrededor 0,1 μm a 20 μm .

30

35

El documento de los EE.UU. 3 018 164 A describe un procedimiento para estabilizar el nitrato de amonio donde el nitrato de amonio y el nitrato de potasio se funden juntos, después se los cocristaliza y temple para estabilizar el nitrato de amonio, la fundición restante se reduce a un tamaño de 30 a 100 μm .

40

El documento de los EE.UU. 2 590 054 A describe un procedimiento para la producción de composiciones que comprenden la mezcla de nitrato de amonio con un tamaño particular entre 600 μm y 1 mm que han sido temperadas y una mezcla de nitrato de amonio y nitrato de potasio con un tamaño de partícula de alrededor de 100 μm y rociado con una solución de nitrato de amonio. El polvo resultante se temple a temperaturas entre 32 °C y 100 °C para cambiar la forma de cristal del nitrato de amonio.

45

El documento de los EE.UU. 4 265 406 A describe un procedimiento para producir composiciones que contienen nitrato de amonio, en las que las partículas de nitrato de amonio presentan un diámetro de menos de 1.000 μm y el nitrato de sodio o nitrato de calcio se reducen juntos en una solución saturada de nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de hidrógeno de potasio o fosfato de hidrógeno de disodio hasta alcanzar un tamaño de diámetro promedio de 1-40 μm .

50

Resumen

55

Descubrimos que las ventajas sustanciales e inesperadas pueden lograrse mediante la incorporación de materiales o agentes seleccionados a dichas composiciones y composiciones similares. Además, descubrimos que ciertos agentes estabilizantes seleccionados que de otro modo podrían no ser considerados para su uso en conexión con dichas composiciones y, en particular, composiciones de fertilizantes, tienen un efecto beneficioso sobre las características al incorporarlos a nuestras composiciones.

60

Por consiguiente, proporcionamos procedimientos para formar materiales compuestos de nitrato de amonio estables que incluyen (a) mezclar partículas de nitrato de amonio que presentan un diámetro de partícula promedio superior a 1 mm y partículas de un compuesto no oxidante que presentan un diámetro de partícula promedio de 1.000 μm o menos; y (b) reducir el tamaño promedio de dichas partículas de nitrato de amonio en la presencia de dichas partículas

65

del compuesto no oxidante a fin de producir una mezcla homogénea de partículas de nitrato de amonio y dichas partículas del compuesto no oxidante, dicha mezcla presentando un diámetro de partícula promedio de 1 a 1000 μm para formar un polvo no explosivo, en el que la relación molar de nitrato de amonio respecto del compuesto no oxidante es de 0,8:1 a 1,2:1.

- 5 Breve descripción de los dibujos
- La fig. 1 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para un nitrato de amonio típico.
- 10 La fig. 2 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para la sal doble de sulfato de nitrato de amonio.
- La fig. 3 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para uno de nuestros compuestos de nitrato de amonio.
- 15 La fig. 4 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para otro de nuestros compuestos de nitrato de amonio.
- La fig. 5 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para incluso otro de nuestros compuestos de nitrato de amonio.
- 20 La fig. 6 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para otro más de nuestros compuestos de nitrato de amonio.
- La fig. 7 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para otro más de nuestros compuestos de nitrato de amonio.
- 25 La fig. 8 es un termograma de DTG y DTA como una función de temperatura para otro más de nuestros compuestos de nitrato de amonio.

30 Descripción detallada

Se apreciará que la siguiente descripción solo pretende referirse a ejemplos específicos de pruebas seleccionadas para la ilustración en los dibujos y no pretende definir ni limitar la descripción, fuera de las reivindicaciones adjuntas.

- 35 Proporcionamos procedimientos para formar composiciones de nitrato de amonio que comprenden nitrato de amonio y al menos un segundo compuesto, en el que el segundo compuesto presenta el efecto de reducir las tendencias oxidativas del nitrato de amonio.
- 40 El segundo compuesto puede ser una sal no oxidante que se incorpora, preferentemente, al compuesto mediante la mezcla íntima de partículas finas de nitrato de amonio con partículas finas del al menos un segundo compuesto. Como se usa en esta invención, el término "partícula fina" hace referencia a partículas y grupos de partículas que presentan un tamaño promedio de partícula de alrededor de 1.000 μm o menos.
- 45 Descubrimos que los efectos beneficiosos exhibidos para la sal doble de 1:2 de nitrato de amonio: sulfato de amonio puede lograrse mediante la incorporación de una sal no oxidante a un nitrato de amonio, sin tener que cristalizar una sal doble, mediante la formación de mezclas íntimas de partículas finas de ambos componentes. Dicha mezcla fina de partículas finas actúa como un efectivo diluyente no oxidante para las partículas de nitrato de amonio y se aproxima a las propiedades exhibidas por la sal doble de 1:2. Sin embargo, la sal doble de 1:2 puede cristalizarse cuando así se lo desee. También es posible producir la sal doble de 1:3, aunque esto es menos deseable.
- 50 Como nuestros procedimientos son adaptables para su uso con cualquier sal no oxidante y/o débilmente oxidante, es posible crear materiales compuestos que presenten composiciones de nutrientes precisamente a medida para su uso como fertilizantes en particular.
- 55 También proporcionamos el posterior procesamiento de los compuestos de partículas finas como, por ejemplo, mediante la compactación y/o granulado para producir un producto que presenta tamaños de partículas y otras propiedades seleccionadas por el usuario/cliente sin perder la ventaja de baja oxidación del material compuesto básico. Las partículas finas son preferentemente polvos finos.
- 60 Los procedimientos pueden comprender la formación de partículas finas de nitrato de amonio, la formación de partículas finas de un segundo compuesto, la mezcla de partículas finas en una composición sustancialmente homogénea y después el granulado de la composición homogénea para producir un material que comprende gránulos del tamaño deseado.
- 65 El segundo compuesto puede seleccionarse de al menos entre el grupo que consiste en: sales de amonio no oxidantes

o con baja oxidación como el sulfato de amonio, el fosfato de amonio, el molibdenato de amonio, el hexafluorosilicato de amonio y similares; sales de calcio no oxidantes o con baja oxidación como el nitrato de calcio, el carbonato de calcio y similares; sales de potasio no oxidantes o con baja oxidación como el nitrato de potasio, el fosfato de potasio y similares; y otras sales como el nitrato de magnesio, el hidroxinitrato de neodimio y similares.

5 Como se lo usa en esta invención, el término "composición de nitrato de amonio" hace referencia de manera amplia a composiciones que comprenden nitrato de amonio en cualquier forma.

10 La relación molar del nitrato de amonio respecto del segundo compuesto es de 0,8:1 a 1:1,2, con una relación molar de 1:1 siendo preferible.

15 El nitrato de amonio usado para formar los compuestos es preferentemente material del grado de fertilizante con una pureza de al menos el 90 % del peso, una pureza de al menos el 95 % del peso, e incluso más preferentemente una pureza de al menos el 97 % del peso. Dados los peligros de mezclar materiales orgánicos con nitrato de amonio, resulta altamente deseable que ni el sulfato de amonio ni el segundo compuesto contengan más de alrededor del 0,2 % de peso en impurezas orgánicas.

20 Un procedimiento para formar los compuestos comprende la mezcla, con una baja entrada de energía, de partículas de nitrato de amonio de un tamaño que se encuentra comercialmente disponible de inmediato, que preferentemente presentan un diámetro de partícula promedio de más de alrededor de 1 mm, con partículas finas del segundo compuesto no oxidante o con baja oxidación, y después el granulado de la mezcla para producir una mezcla homogénea de partículas finas tanto de nitrato de amonio como del segundo compuesto.

25 Se prefiere este proceso debido a la preocupación de que el manejo y almacenamiento del nitrato de amonio con un tamaño de partícula fino, en la ausencia de compuestos antioxidantes, pueden crear condiciones en las que la detonación, deflagración o explosión son relativamente más probables. Mediante el uso de los procedimientos preferidos descritos en esta invención, el nitrato de amonio se diluye con el segundo compuesto en un tamaño de partícula fino a medida que se forman las partículas finas de nitrato de amonio. Entonces, la mezcla de partículas finas puede manejarse, almacenarse y adicionalmente procesarse de una manera mucho más segura.

30 Es posible usar muchos procedimientos conocidos y disponibles para granular partículas. El procedimiento de granulado puede comprender la proporción de la mezcla de partículas finas que comprenden nitrato de amonio y el segundo compuesto, e introducir la mezcla de partículas en un granulador que contiene ácidos que no son termoreactivos o una mezcla de ácidos como el ácido sulfúrico y/o ácido nítrico, en un ambiente amonizante, en el que el sulfato de amonio cubre o recubre al menos parcialmente partículas o grupos de partículas que forman la mezcla de partículas finas. Esto provoca la aglomeración o crecimiento de partículas que además incluyen recubrimientos de sulfato de amonio que además pueden mejorar la seguridad del material compuesto. Los expertos en la materia, en vista de estas enseñanzas, pueden adaptar esta técnica de granulado y otras técnicas de granulado conocidas para producir materiales que presentan las propiedades, incluyendo el tamaño de partícula, deseadas para una aplicación de fertilizante particular.

40 Dada la formación de las partículas de un compuesto de nitrato de amonio relativamente estable, nuestros procedimientos también incluyen la etapa de compactar las partículas.

45 EJEMPLOS

Ejemplo comparativo 1

50 El nitrato de amonio (AN) fundido se probó usando un instrumento Seiko SSC-5200 que recolecta datos del Análisis térmico diferencial (DTA) de manera simultánea con datos del Análisis termogravimétrico (TGA). El termograma resultante en la fig. 1 es muy similar al escaneo de Calorimetría de escaneo diferencial (DSC) y puede usarse para identificar eventos térmicos y la temperatura de esos eventos. La fig. 1 ilustra los resultados típicos de la prueba de AN, y muestra su inestabilidad relativa y su potencial de oxidación.

55 Ejemplo comparativo 2

La sal doble de 1:2 de sulfato de nitrato de amonio fundido (ANS) se probó usando el mismo equipo analítico descrito en conexión con el Ejemplo comparativo 1. El termograma resultante en la fig. 2 ilustra los resultados típicos de la prueba de la sal doble de 1:2 de ANS, mostrando su estabilidad relativa.

60 Ejemplo 1

Una serie de cuatro (4) de nuestras muestras compuestas de nitrato de amonio sustancialmente idénticas (Muestras No. 1 - 4), las cuales en esta instancia estaban sustancialmente libres de sales dobles, se probaron usando el mismo equipo analítico descrito en conexión con el Ejemplo comparativo 1. Los resultados termográficos se muestran en

la Tabla 1 y en las fig. 3-6 e ilustran que estas propiedades son similares a los resultados de la sal doble de 1:2 de ANS del Ejemplo comparativo 2.

Tabla 1

ID de muestra	1er evento de pérdida de peso										2do evento de pérdida de peso										3er evento o resultados de DTA										Resultados del DTA/DTG														
	Temp. de inicio					Temp. de final					Peso perdido					Temp. de inicio					Temp. de final					Peso perdido					Temp. de inicio					Temp. de final					Peso perdido				
	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)	Temp. de inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Peso perdido (%)										
ASN (F= Se funde)	1	217,1	1,2	251,4	37,7	36,5	268,6	41,2	288,7	48,3	7,1	361,5	56,3	389,3	95,4	39	176,4	243,3	283,0	390,6	243,2	282,0	390,0	176,4	243,3	283,0	390,6	243,2	282,0	390,0	176,4	243,3	283,0	390,6	243,2	282,0	390,0								
ASN (F= Se funde)	2	219,3	1,1	250,3	38,5	37,4	277,4	44,5	289,9	48,8	4,3	361,3	54,7	390,9	97,1	42,4	176,9	244,9	282,0	390,1	243,4	281,7	389,00	176,9	244,9	282,0	390,1	243,4	281,7	389,00	176,9	244,9	282,0	390,1	243,4	281,7	389,00								
ASN (F= Se funde)	3	218,5	1,1	251,8	37,5	36,4	271,9	41,7	288,3	47,8	6,1	361,3	54,0	391,6	97,2	43,2	177,2	241,9	282,7	390,5	242,7	281,6	389,4	177,2	241,9	282,7	390,5	242,7	281,6	389,4	177,2	241,9	282,7	390,5	242,7	281,6	389,4								
ASN (F= Se funde)	4	219,2	1,1	251,3	38,6	37,5	269,2	42,2	278,5	45,4	3,2	360,0	56,1	390,8	96,9	40,8	176,9	245,6	283,2	389,8	243,4	283,9	389,4	176,9	245,6	283,2	389,8	243,4	283,9	389,4	176,9	245,6	283,2	389,8	243,4	283,9	389,4								

Instrumento de TGA	Gas de purga: <input type="checkbox"/> Nitrógeno <input type="checkbox"/> Aire <input type="checkbox"/> Oxígeno <input type="checkbox"/> Nitrógeno a 600 C. Aire a 600 - 900 C	
Intervalo de calentamiento: °C/min	De 0 °C a 500 °C	
Velocidad de calentamiento: °C/min	Acondicionamiento de la muestra: <input checked="" type="checkbox"/> Como fue recibida <input type="checkbox"/> Secada al vacío	
	Soporte de muestra	Bandeja A1
	Tamaño de la muestra:	10 mg

Ejemplo 2

Una serie de dos (2) de nuestras muestras de compuestos de amonio (análisis N.º 1 - 2) se formaron en gránulos y después se probaron usando el mismo equipo analítico. Los resultados termográmicos se muestran en la Tabla 2 y en las fig. 7 - 8.

5

Tabla 2

ID de muestra	Análisis No.	1er evento de pérdida de peso				2do evento de pérdida de peso				3er evento o resultados de DTA				Peso final perdido (%)	
		Temp. inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Temp. inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)	Temp. inicio (°C)	Peso perdido al inicio (%)	Temp. final (°C)	Peso perdido al final (%)		
Gránulo de ASN	1	221,7	2,0	253,7	38,3	273,6	41,6	294,0	48,0	339,7	56,1	366,2	97,0	-40,9	97,4
Gránulo de ASN	2	223,6	1,5	252,6	32,1	274,8	37,8	284,5	42,5	345,3	51,0	371,4	80,1	-29,1	80,6

Instrumento de TGA	Seiko RTG 220U	Gas de purga:	<input type="checkbox"/> Nitrógeno <input checked="" type="checkbox"/> Aire <input type="checkbox"/> Oxígeno <input type="checkbox"/> Nitrógeno a 600 C, Aire a 600 - 900 C
Intervalo de calentamiento:	De 30°C a 400°C	Acondicionamiento de la muestra:	<input checked="" type="checkbox"/> Como fue recibida <input type="checkbox"/> Secada al vacío
Velocidad de calentamiento:	5 °C/min	SopORTE de muestra:	pt
		Tamaño de la muestra:	10 mg

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un material compuesto de nitrato de amonio estable que comprende:
 - 5 (a) mezclar partículas de nitrato de amonio que presentan un diámetro promedio de partícula superior a 1 mm y partículas de un compuesto no oxidante que presentan un diámetro promedio de partícula de 1.000 µm o menos; y
 - 10 (b) reducir el tamaño promedio de dichas partículas de nitrato de amonio en la presencia de dichas partículas del compuesto no oxidante a fin de producir una mezcla homogénea de partículas de nitrato de amonio y dichas partículas del compuesto no oxidante, dicha mezcla presentando un diámetro promedio de partícula de 1 a 1.000 µm para formar un polvo no explosivo, en el que la relación molar de nitrato de amonio respecto del compuesto no oxidante es de 0,8:1 a 1,2:1.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es al menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en sulfato de amonio, fosfato de amonio, molibdenato de amonio, hexafluorosilicato de amonio, nitrato de calcio, carbonato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de potasio y fosfato de potasio.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la relación molar de nitrato de amonio respecto del compuesto no oxidante es 1:1.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto no oxidante es inferior o igual a 0,2 % de peso en impurezas orgánicas.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende contactar el polvo no explosivo con un ácido no termoreactivo o una mezcla de ácido bajo condiciones amonizantes de modo tal que el sulfato de amonio cubra o recubra al menos parcialmente las partículas o grupos de partículas y provoque la aglomeración o crecimiento de partículas para estabilizar de manera adicional el polvo no explosivo.
- 30 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende compactar y/o granular el material compuesto.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es sulfato de amonio.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es fosfato de amonio.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es hexafluorosilicato de amonio.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es nitrato de calcio.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es carbonato de calcio.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es nitrato de magnesio.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es nitrato de potasio.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es fosfato de potasio.
- 50 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto no oxidante es molibdenato de amonio.

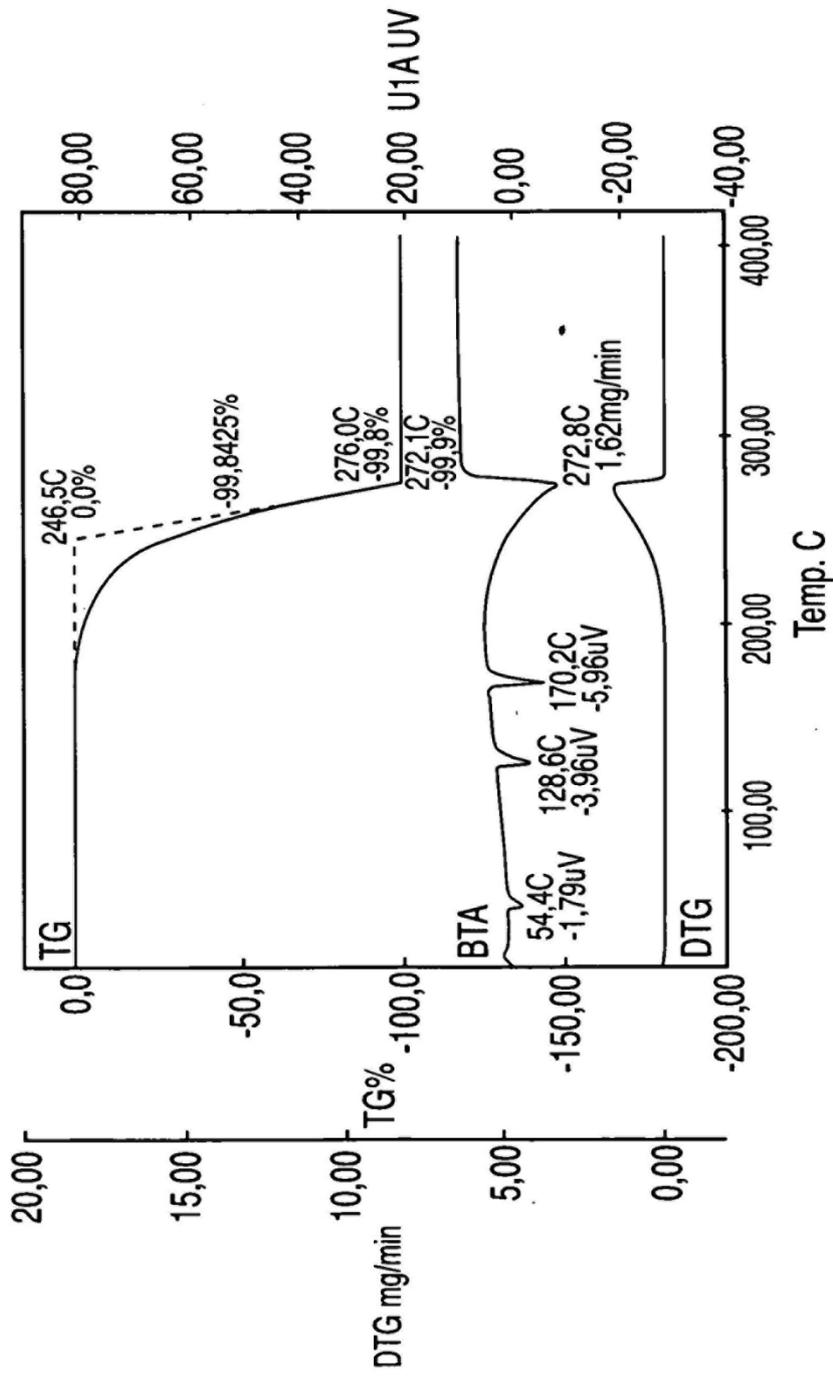


FIG. 1

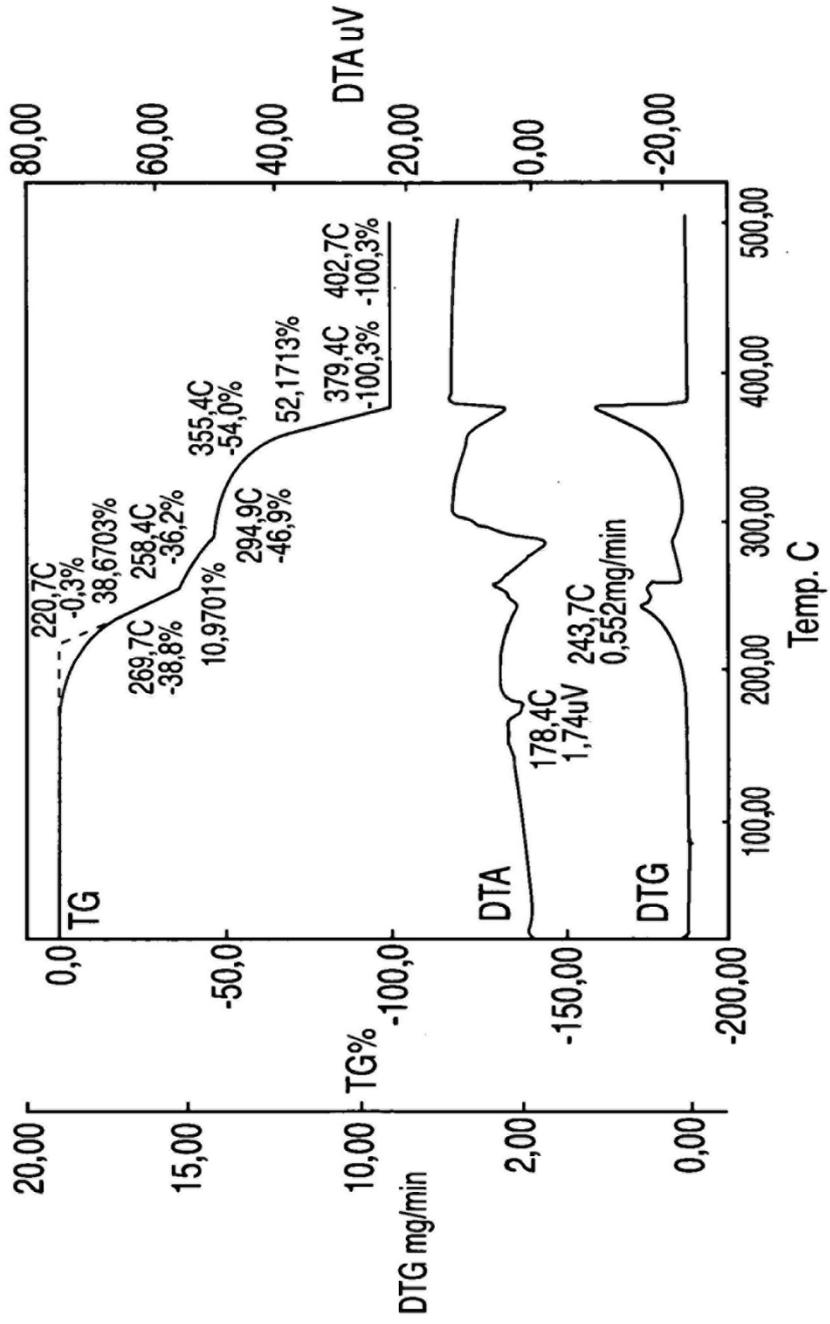


FIG. 2

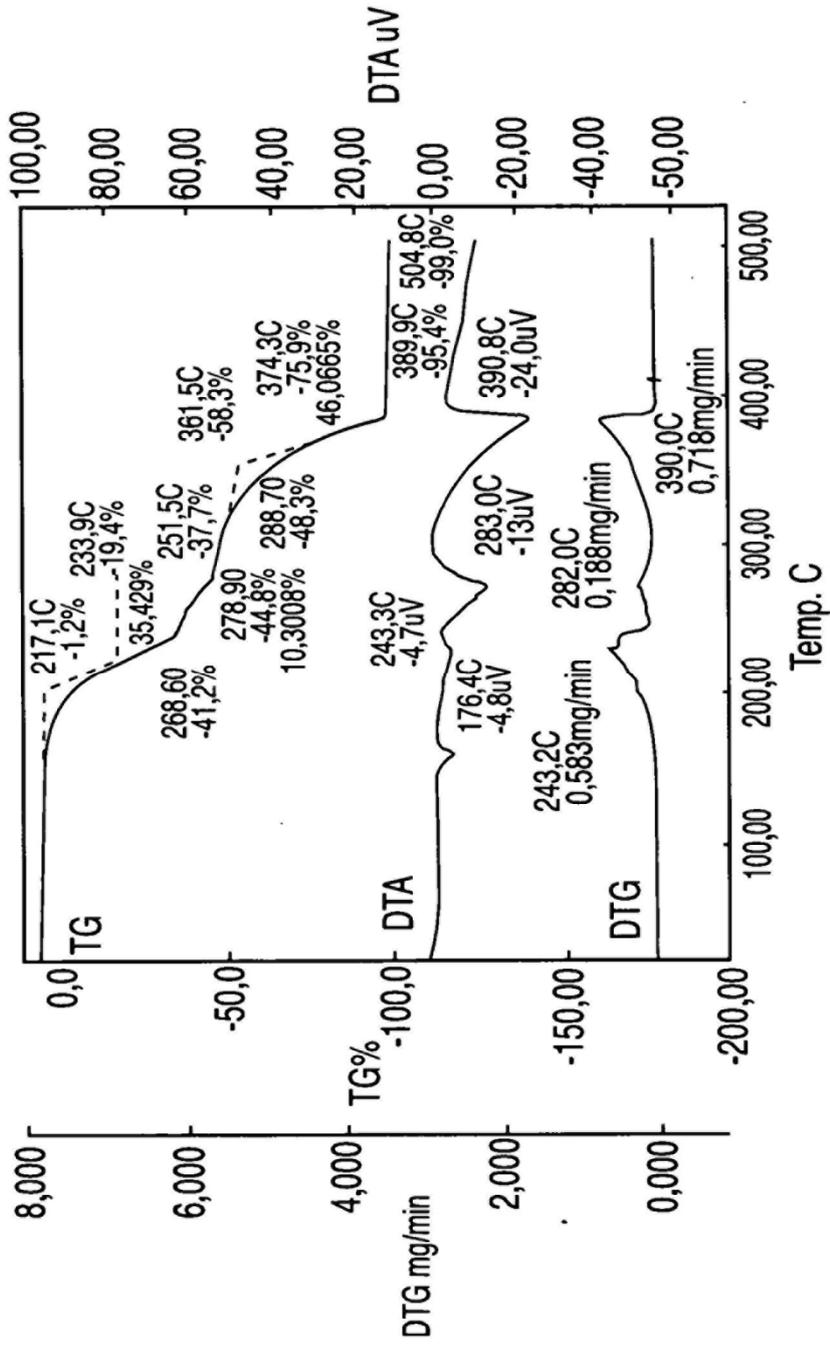


FIG. 3

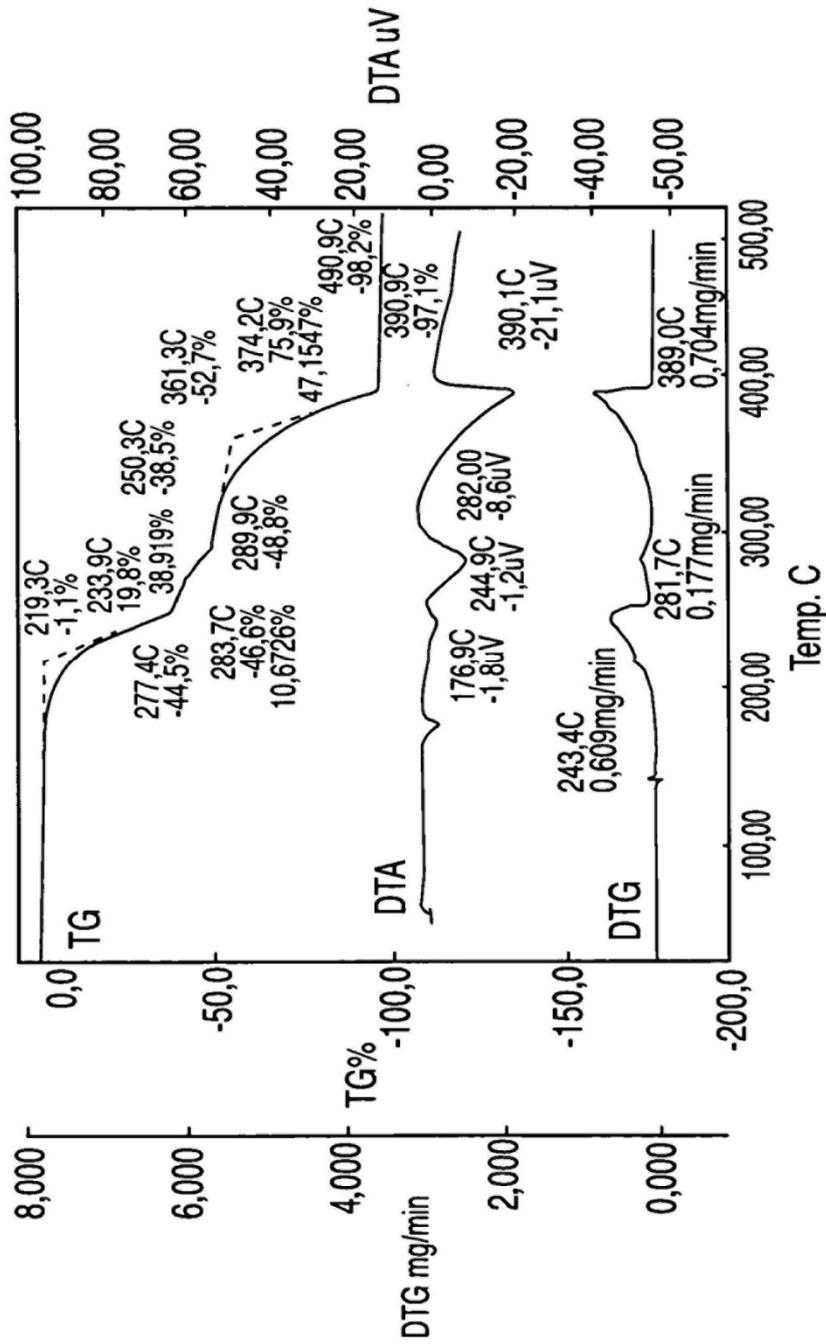


FIG. 4

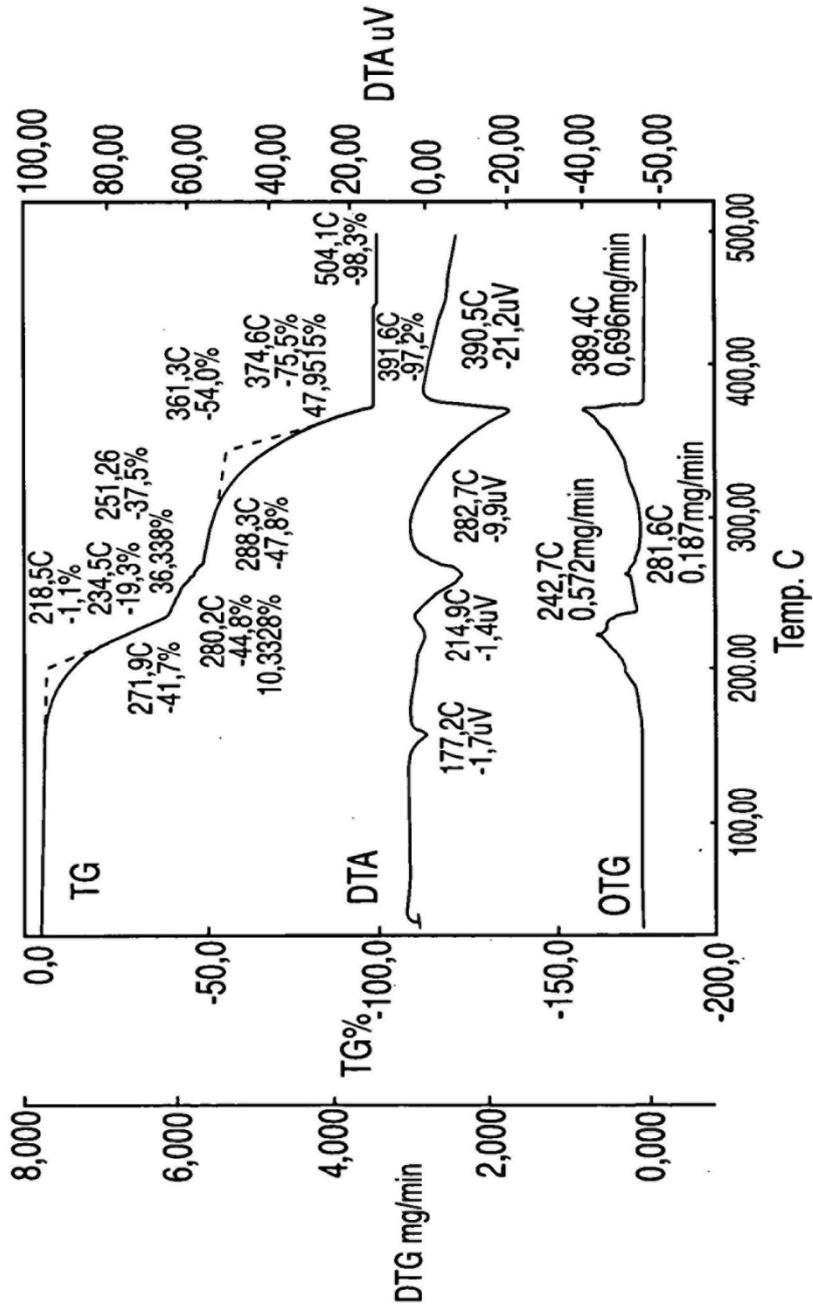


FIG. 5

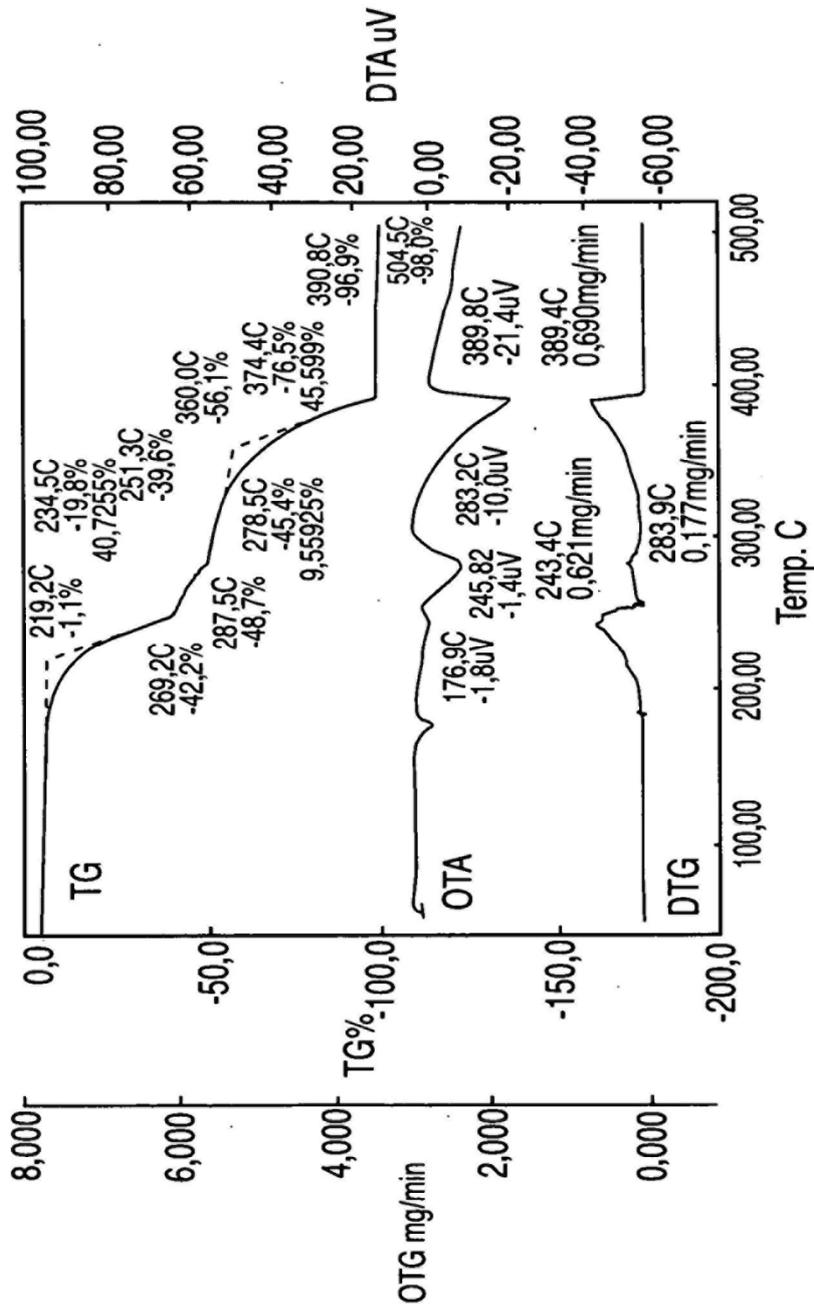


FIG. 6

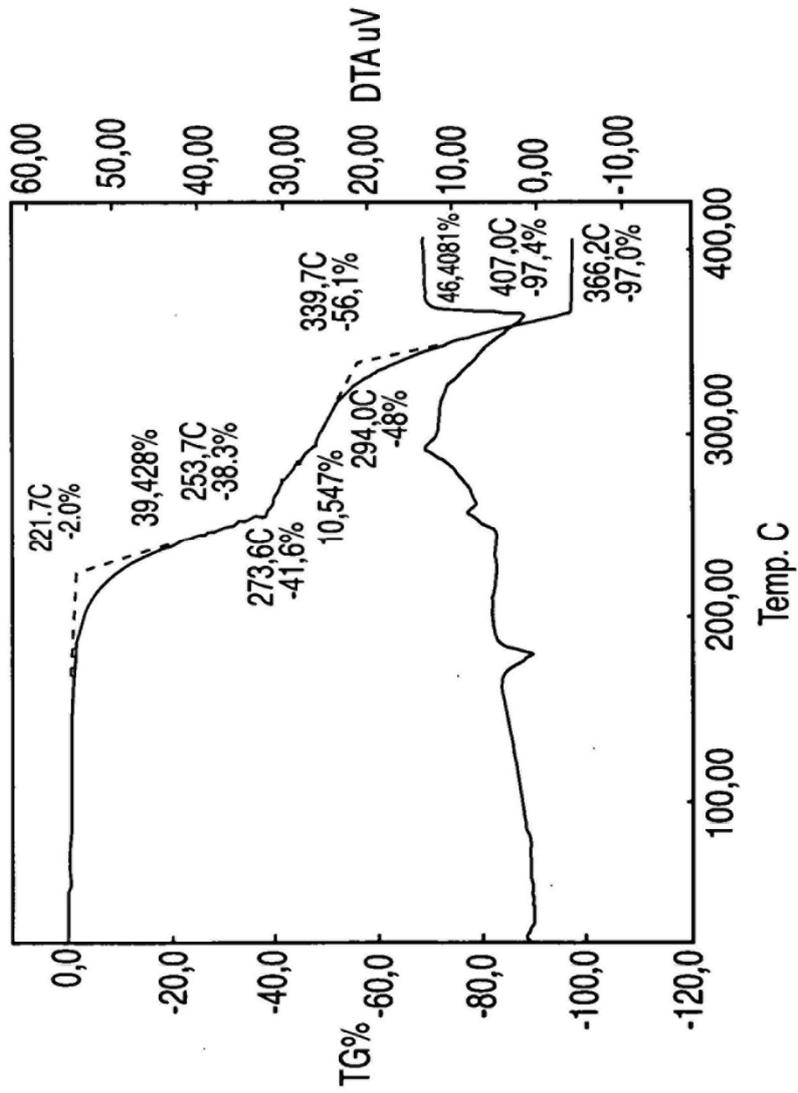


FIG. 7

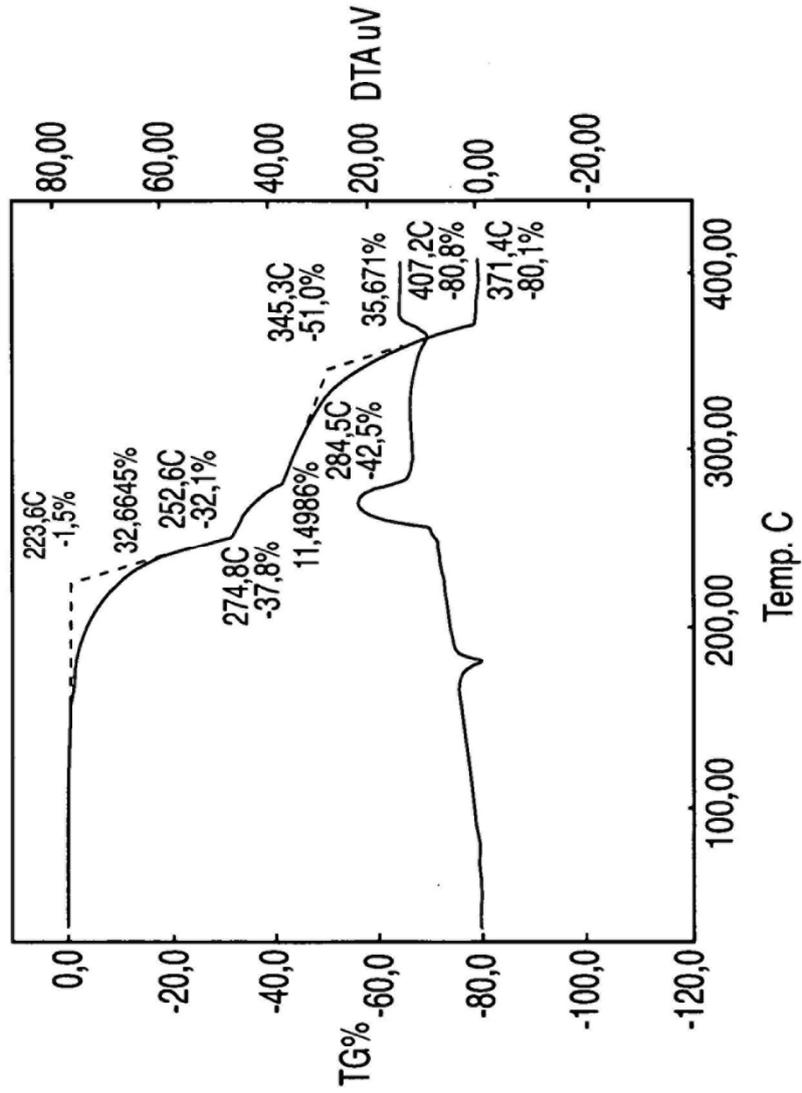


FIG. 8