

230689

31

PATENTE DE INVENCION



I.C.I. Case Nº N.11994.

230689

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento durante el almacenamiento y de aspecto blanco prácticamente normal".

=====

Solicitantes : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en Imperial  
Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

=====

Este invento se relaciona con un método para reducir la tendencia del nitrato amónico a endurecerse y aglutinarse y para proporcionar nitrato amónico dotado de una tendencia altamente reducida al endurecimiento y a la aglutinación durante el almacenaje. Se relaciona también este invento con mezclas sólidas de nitrato amónico que presenten una tendencia muy reducida a la aglutinación y al endurecimiento.

5.

El nitrato amónico es un compuesto intensamente higroscópico, y su tendencia a endurecerse y aglutinarse

10.

230689

31 AGO.



5. durante el almacenaje, -que se cree ser debida a la aparición de puentes o enlaces cristalinos, en una solución saturada que se forma entre partículas adyacentes de nitrato amónico por absorción de humedad, y que cristaliza al ocurrir cambios en las condiciones atmosféricas, - es un grave inconveniente en el manejo de este cuerpo tanto a granel como en sacos o en su uso en explosivos.

Es sabido que cuando el nitrato amónico se dota de una delgada capa superficial de algunos tintes aromáticos, por ejemplo por cristalización en una solución acuosa que contenga esos tintes disueltos, el nitrato amónico resultante, por lo menos en la forma cristalina IV, presenta una tendencia muy reducida a la aglutinación y al endurecimiento, y que el nitrato amónico tratado, por ejemplo, con la sal amónica o cálcica del anhídrido tri-sulfonado de para-para-para-triamino-tritolil-carbinol (o sea, la sal amónica o cálcica de Nuevo Magenta tri-sulfonado) se ha empleado con éxito para impedir la aglutinación y el endurecimiento del nitrato amónico usado para la preparación de composiciones explosivas.

10. Este tinte, como su nombre indica, es de un color magenta. Aunque solo se precisa una proporción muy pequeña de este tinte y de los demás tintes aromáticos sulfonados cuyo empleo se ha propuesto, el nitrato amónico resultante tiene un color intenso. Además, cuando el nitrato amónico así tratado ha de almacenarse a temperaturas superiores a 32,3°C. por encima de la cual este cuerpo se encuentra en la forma cristalina III, el tratamiento es casinefcaz, aunque se obtiene una mejora cuando junto con el tinte se usa un compuesto de superficie activa, soluble en

15. una solución saturada de nitrato amónico y que tenga la

20.

25.

30.

230689

31 AGO



propiedad de reducir la tensión superficial de la misma.

- Además, entre otras en la Patente Británica nº 743.602, se ha reivindicado el proporcionar un nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al
5. endurecimiento en el almacenaje, constituido por partículas sueltas de nitrato amónico que en su superficie tengan un depósito formado por una sal, soluble en una solución acuosa saturada de nitrato amónico a 20°C. de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación
10. de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido naftaleno-monosulfónico no-substituído, siendo la proporción de esta sal de 0,01% en adelante, con respecto al peso de las partículas de nitrato amónico seco.

- Se ha comprobado que dotando a las superficies
15. de las partículas de nitrato amónico de un depósito que contenga una sal, soluble en una solución acuosa saturada de nitrato amónico a 20°C., de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido monometilnaftalenomono-
20. sulfónico, es posible obtener un nitrato amónico de aspecto blanco normal y que tiene una tendencia reducida a aglomerarse y a endurecerse a temperaturas de hasta 45°C. más acusada que hasta ahora, y que es también posible obtener este tipo de nitrato que además es de baja densidad volumétrica.
- 25.

- De acuerdo con este invento, el nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación, y al endurecimiento durante el almacenaje, y de aspecto blanco prácticamente normal, está constituido por partículas sueltas
30. de nitrato amónico que, en sus superficies tienen un

230689

31 AGO



5. depósito formado por una sal, soluble en una solución acuosa saturada de nitrato amónico a 20°C. de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de ácido monometilnaftalenomonosulfónico, siendo de 0,025% en adelante y con preferencia de 0,04% con respecto al peso de las partículas secas de nitrato amónico, la proporción de dicha sal.

10. Si se desea, ese nitrato amónico tiene una densidad volumétrica tan reducida como de 0,45 a 0,55 gramos por centímetro cúbico.

15. De acuerdo con este invento, el método para la producción de nitrato amónico de reducida tendencia a la aglutinación y al endurecimiento en almacenaje y de aspecto blanco prácticamente normal, comprende el llevar a cabo la cristalización de una solución acuosa de nitrato amónico que contenga, calculado con respecto al peso en seco de las partículas de nitrato amónico, de 0,025% en adelante, y con preferencia por lo menos 0,04% de una sal, soluble en una solución acuosa saturada de nitrato amónico a 20°C., de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido monometilnaftalenomonosulfónico.

25. Para obtener un nitrato amónico de la índole antes citada, con una densidad volumétrica de 0,45 a 0,55 g/cm<sup>3</sup>, la mencionada solución acuosa de nitrato amónico preferentemente conteniendo no más de 73% de nitrato amónico y de 0,1 a 0,4%, con preferencia 0,2%, de una sal como se ha indicado, se deja cristalizar preferentemente por enfriamiento a la temperatura ambiente mientras se

30.

230689

31 AGO



somete a suave agitación, se separa con preferencia la mayor cantidad posible de líquido madre de los cristales resultantes, y los así obtenidos se secan, preferentemente a una baja temperatura, por ejemplo en el aire a 40-50°C.

5. Esa solución puede dejarse cristalizar por enfriamiento lento sin agitación, o por enfriamiento rápido sin agitación, o por enfriamiento rápido con agitación suave, o por enfriamiento rápido y sacudimiento.

10. Es necesario retirar de los cristales formados tanto líquido madre como sea posible y secarlos a temperatura relativamente baja, para reducir la re-solución de algunos de los cristales en el líquido madre restante. Si los cristales húmedos se secan a temperatura demasiado elevada, aumenta la densidad volumétrica.

15. Si la mencionada solución acuosa de nitrato amónico tiene una concentración de este cuerpo superior al 75%, la forma de cristalización del mismo será distinta de la obtenida a la concentración del 73%, y la densidad volumétrica del nitrato amónico es probable que sea superior a 0,6 g/cm<sup>3</sup>.

20. Como variante, de acuerdo con este invento, el método para la obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento en almacenaje y de aspecto blanco prácticamente normal, comprende el pulverizar una solución acuosa de una sal, soluble en una solución saturada de nitrato amónico a 20°C., de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido monometilnaftalenomonosulfónico, sobre las

25.

30.

31 AGO



230689

superficies de partículas de nitrato amónico previamente formadas, para depositar sobre éstas una proporción de dicha sal no inferior a 0,025% con respecto al peso en seco de las partículas de nitrato amónico.

5. Los ácidos monometilnaftalenomonosulfónicos adecuados para condensación con formaldehído, pueden obtenerse sulfonando monometilnaftalenos con ácido sulfúrico por ejemplo a cualquier temperatura entre 40°C. y 165°C. El monometilnaftaleno, puede ser el 1-metilnaftaleno o el 2-metilnaftaleno, o una mezcla de ambos.
10. El producto de la sulfonación con ácido sulfúrico a una temperatura comprendida entre esos límites preferidos, está constituido por uno o más de distintos isómeros del ácido monometilnaftalenomonosulfónico, según el
15. monometilnaftaleno empleado y la temperatura a que se haya realizado la monosulfonación.

- Entre los isómeros que se indican como de formación posible en tales condiciones, figuran: los ácidos
20. 1-metilnaftaleno-3-sulfónico; 1-metilnaftaleno-4-sulfónico; 1-metilnaftaleno-5-sulfónico; 1-metilnaftaleno-6-sulfónico; 1-metilnaftaleno-7-sulfónico; del 1-metilnaftaleno; y 2-metilnaftaleno-6-sulfónico; 2-metilnaftaleno-7-sulfónico y 2-metilnaftaleno-8-sulfónico, del 2-metilnaftaleno;
25. las proporciones de los isómeros, dependen, entre otros factores, de la temperatura de sulfonación.

- Para la condensación con formaldehído es innecesario aislar cualquier isómero especial del ácido metilnaftalenomonosulfónico, dado que los productos brutos de la reacción de monosulfonación, obtenidos monosulfonando
30. cualquiera de los metilnaftalenos, o una mezcla de éstos,



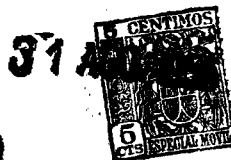
230689

- con ácido sulfúrico a cualquier temperatura entre 40°C y 165°C proporcionarán un producto satisfactorio. Es preferible emplear los productos de sulfonación brutos o directos, ya que de este modo se evitan los gastos
5. de aislamiento de los isómeros químicos separados. Los productos brutos de la condensación con formaldehído de los productos monosulfonados de los metilnaftalenos con ácido sulfúrico, que son más fácilmente solubles en soluciones acuosas de nitrato amónico, y que resultan
10. más eficaces, son los obtenidos cuando la temperatura de sulfonación no es inferior a 115°C. Cuando la temperatura de sulfonación se acerca a 165°C. se observa algo de carbonización, pero a temperatura de hasta 135°C. se obtienen productos de buen color. Así pues, la temperatura de sulfonación con ácido sulfúrico es con preferencia, de 115°C. a 135°C.

- En la monosulfonación con ácido sulfúrico es corriente emplear un exceso de éste con respecto a la cantidad teórica. Los productos de disulfonación no se
20. presentan en modo alguno, ya que para la disulfonación se precisa ácido sulfúrico fumante. El catalizador ácido necesario para la reacción de condensación con el formaldehído, puede proporcionarse por la acidez del producto de reacción sulfonado, bruto.

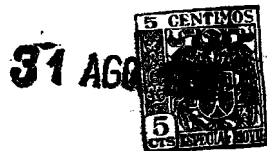
25. La mezcla de reacción de la condensación con formaldehído, ventajosamente, se mezcla bien a una temperatura apreciablemente inferior a la en que se realiza finalmente la reacción, que puede ser, convenientemente, de 85°C a 95°C. Durante el curso de la reacción,
30. aumenta apreciablemente la viscosidad de la solución.

230689



- Cuando la reacción es completa, el descenso en la concentración de formaldehído lo indica, la mezcla de reacción se deja enfriar algo y se neutraliza con la base a emplear para transformar el producto de reacción en su
5. sal, por ejemplo una solución de hidróxido sódico, hidróxido potásico o amoníaco. La solución bruta puede evaporarse luego a sequedad, y el sólido frágil resultante puede usarse como tal o re-disolverse, como se precise.
10. Aunque el nitrato amónico en las formas cristalinas III y IV cristaliza normalmente, de la solución saturada, en prismas o agujas  $\{110\}$ , la presencia de pequeñas concentraciones de las sales citadas en la solución de cristalización, da por resultado la formación
15. de "barritas", placas o escamas de cristales capilares muy finos. Estos cristales modificados tienen baja resistencia mecánica y por ello se supone que la resistencia de los puentes o enlaces de material re-cristalizado que se forman entre partículas de nitrato amónico, en
20. presencia de dichas sales, disminuye.
- El efecto de dichas sales es completamente distinto del de los agentes de espolvoreado convencionales, tenga o no propiedades hidrófilas o hidrófugas, no solo porque las sales empleadas de acuerdo con este invento
25. modifican la tendencia cristalina del nitrato amónico, sino también porque son eficaces en cantidades muy inferiores, tanto en las condiciones de almacenaje normal como cuando se hallan expuestas a atmósferas anormalmente húmedas, y su efecto es mucho más duradero. El trata-
30. miento es eficaz a temperaturas de hasta 45°C. por lo menos.

230689



Este invento puede aplicarse a la práctica disolviendo la mencionada sal en la solución acuosa o en la fusión acuosa de que el nitrato amónico se obtiene en forma sólida, por ejemplo por graneado con agitación mecánica, o por cristalización mediante pulverización o atomización. En el procedimiento de graneado, la concentración del nitrato amónico y la temperatura de la mencionada solución acuosa son suficientemente elevadas para permitir que los calores de cristalización y transición evaporen el agua durante el graneado con agitación mecánica.

Otro método de aplicación de la mencionada sal es disolverla en agua y rociar la solución resultante sobre la superficie de las partículas de nitrato amónico previamente formadas, y provocar la evaporación del agua y, con preferencia, el ulterior enfriamiento a una temperatura inferior a  $32,3^{\circ}\text{C}$ . mientras se mantienen en movimiento las partículas de nitrato amónico.

En la mayoría de los procedimientos de obtención de nitrato amónico, al principio aparecen corrientemente en abundancia las partículas de este cuerpo en la solución o fusión del mismo, a una temperatura superior a  $32,3^{\circ}\text{C}$ . y, hasta ahora, era corrientemente deseable que las partículas de nitrato amónico se agitaran sin interrupción durante su secado y enfriamiento, hasta que la temperatura descendía por debajo de  $32,3^{\circ}\text{C}$ . No es necesario hacer esto para las partículas de nitrato amónico que lleven el depósito de una sal de un compuesto definible como antes se indicó, aunque se prefiere aún agitar continuamente las partículas de nitrato amónico así tratadas a

31 AGO.

230689



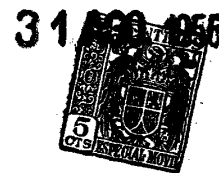
una temperatura inferior a 32,3°C, ya que el efecto anti-aglomeración, por encima de esta temperatura es inferior al de por debajo de ella.

- Las tablas siguientes recogen los datos comparativos obtenidos a las temperaturas de 39°C. y 15°C. respectivamente, en ensayos de aglomeración, expresados en valores de dureza para nitrato amónico sin tratar, y tratado con una sal de un compuesto definido como antes se dijo; para nitrato amónico tratado con una sal de un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mol de un ácido naftalenomonosulfónico no-substituido, y tratado con Magenta Acido y oleilparaanisidina-ortosulfonato sódico.

- Los ensayos de aglomeración se realiza como sigue:

- La muestra dada de nitrato amónico tratado o sin tratar, se envasa en un cartucho cilíndrico de papel poroso de 63,5 x 28,58 mm. Se realiza esto introduciendo cantidades iguales de nitrato amónico en dos etapas y comprimiéndolo en el cartucho en cada una de ellas, con una carga de 9,08 kg. durante 30 segundos. El cartucho se pesa y luego se coloca sobre una solución acuosa que tenga la presión de vapor deseada para dar la humedad relativa necesaria, y se deja que el cartucho capte humedad. Al alcanzar un aumento deseado en el peso, el cartucho húmedo se pesa y seca sobre ácido sulfúrico, y luego se pesa de nuevo. Se retira la envoltura de papel y el cartucho se parte por la mitad, transversalmente, y cada una de las mitades se coloca longitudinalmente sobre una superficie plana. Sobre cada medio cartucho se apoya una varilla metálica de 7,9 mm. de diámetro a

230689



la que se añaden pesos cada 15 segundos. Se toma nota de la carga necesaria para romper cada medio cartucho, y la carga media de rotura para el cartucho se representa con respecto al porcentaje de humedad perdido por el cartucho durante el secado.

5. En la tabla siguiente se indican los valores interpolados de dureza para captación y pérdida de 0,2%, 0,3%, 0,5% y 1,0% de humedad a 39°C.

10.	Captación y pérdida de humedad			
	0,2%	0,3%	0,5%	1,0%
15.	Nittrato amónico tratado como luego se describe en el ejemplo 1, con 0,05% de una sal de sodio de un compuesto definido como antes se indicó, preparado como se detalla en dicho ejemplo 1.			
20.	Nittrato amónico + 0,05% de una sal de sodio de un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido β-naftalenomonosulfónico no-sustituido.			
25.	Nittrato amónico + 0,045% de Magenta Acida + 0,005% de oleil-para-anisidina-ortosulfonato sódico.			
	Nittrato amónico sin tratar			
	5 lb.	7 lb.	8 lb.	14 lb.
	9 lb.	12 lb.	15 lb.	>20 lb.
	14 lb.	18 lb.	>20 lb.	>20 lb.
	>20 lb.	>20 lb.	>20 lb.	>20 lb.

Los valores de dureza interpolados para captación y pérdida de 0,2%, 0,4%, 0,6% y 0,8%, se indican en la tabla siguiente.



		Captación y pérdida de humedad			
		0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
5.	Nitrato amónico tratado como luego se describe en el ejemplo 1, con 0,05% de una sal de sodio de un compuesto definido como antes se indicó, preparado como se detalla en dicho ejemplo 1.	2 lb.	4 lb.	5 lb.	8 lb.
10.	Nitrato amónico + 0,05% de una sal de sodio de un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido $\beta$ -naftalenomonosulfónico no-sustituído.	3 lb.	5 lb.	7 lb.	16 lb.
	Nitrato amónico + 0,045% de Magenta Acida + 0,005% de oleil-para-anisidina-ortosulfonato sódico	1 lb.	1 lb.	1,5 lb.	2 lb.
	Nitrato amónico sin tratar	10 lb.	16 lb.	>20 lb.	>20 lb.

15. Los ejemplos siguientes aclaran de qué modo puede producirse nitrato amónico de acuerdo con este invento.

EJEMPLO 1.

20. Se prepara un nitrato amónico prácticamente blanco, con una tendencia reducida a aglomerarse durante el almacenaje a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C. empleando un agente modificador del hábito cristalino, preparado como sigue:

25. 200 partes de 1-metilnaftaleno comercial, con un contenido aproximado de 70% de 1-metilnaftaleno, y de 30% de 2-metilnaftaleno, se calientan a 100°C. con agitación, y se introducen lentamente 200 partes de ácido sulfúrico de 1,84 de densidad, para que la temperatura de reacción se mantenga entre 100°C. y 120°C. La

230689

- 13 -

31 AGO.



- mezcla se agita a 120-125°C. durante 6 horas y luego se enfria a 60°C. despues de lo cual se añaden 60 partes de agua. Después de enfriar a 50°C. la mezcla diluida de sulfonación , se añade lentamente una solución acuosa
5. de formaldehido (37% peso/volumen; 57 partes) y la mezcla de reacción se deja enfriar, con agitación, durante 2 horas, y luego se eleva a 98-100°C. en 30 minutos y se mantiene a esta temperatura, con agitación, durante otras 3 horas. Al enfriarse, la solución viscosa se neutraliza con hidróxido sódico y el producto se evapora a sequedad.
- 10.

- Una solución del agente modificador del hábito cristalino así obtenida (0,06 partes) en 0,3 parte de agua, se añade gota a gota, a 100 partes de nitrato amónico obtenido por el procedimiento de cristalización por rociado;
15. las partículas de nitrato amónico se agitan de modo tal que se humedezcan uniformemente con una solución del mencionado producto. La humedad se elimina por evaporación, mientras la mezcla se agita todavía.

- El nitrato amónico resultante puede conservarse
20. en cajas de cartón con tapas de ajuste suave, a temperaturas atmosféricas de 15°C. a 20°C. durante periodos de 3 meses por lo menos, con solamente una aglomeración ligera.

- Cuando el nitrato amónico tratado de acuerdo
25. con este invento se introduce en un saco y éste se almacena durante 3 dias a la temperatura de 15°C a 20°C y en un armario caldeado de 38°C a 40°C durante un periodo de 2 meses por lo menos, el nitrato amónico permanece libre

230689

- 14 -

31 AGO.



de la durísima aglomeración que normalmente se presenta en el nitrato amónico sin tratar, sometido a estas condiciones. Aunque se encuentran algunos terrones, éstos pueden aplastarse fácilmente.

5. EJEMPLO 2.

Empleando el agente modificador del hábito cristalino preparado en el ejemplo 1, del modo a continuación descrito, puede prepararse un nitrato amónico prácticamente blanco y con tendencia reducida a la aglutinación y el endurecimiento, a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C. como comprueban los ensayos de aglutinación adecuados.

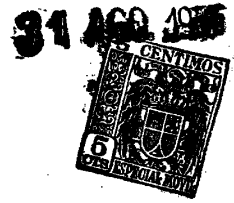
En un incorporador o vasija de graneado, se dispone una solución acuosa de nitrato amónico que contenga el 97% de este cuerpo, y se deja cristalizar con agitación continua. Cuando la cristalización ha avanzado hasta proporcionar una magma de cristales humedecidos con solución de nitrato amónico, se añade gota a gota una solución acuosa al 20% del mencionado agente modificador del hábito cristalino, sin interrumpir la agitación, en cantidad tal que el producto tratado final contenga 0,1% de su peso del agente, concentrado sobre las superficies de las partículas de nitrato amónico resultantes. El calor desprendido durante la cristalización y transición del nitrato amónico, favorece la evaporación del agua presente.

EJEMPLO 3.

En un incorporador o vasija de graneado, se dispone una solución acuosa de nitrato amónico que contenga el 97% de este cuerpo, y se deja cristalizar con agitación



- continua. Cuando la cristalización ha avanzado hasta proporcionar una magma de cristales humedecidos con solución de nitrato amónico, se añade en forma de pulverización fina, que se distribuye uniformemente sobre la sal
5. agitada y que se disuelve lentamente en el líquido madre restante, el agente modificador del hábito cristalino preparado de acuerdo con el ejemplo 1, en proporción igual al 0,1% del peso del nitrato amónico. El calor desprendido por la cristalización y transición del nitrato
10. amónico, favorece la eliminación del agua por evaporación. El producto seco tiene una tendencia reducida a aglutinarse y a endurecerse, si se compara con el nitrato amónico no-tratado, cuando se almacena a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C.
15. EJEMPLO 4.
- Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C. se prepara como se describe en el ejemplo 1, con la
20. excepción de que el agente modificador del hábito cristalino se obtiene empleando 22 partes de paraformaldehído en lugar de una solución acuosa de formaldehído, como se describe en la preparación de dicho agente para el ejemplo 1, y una cantidad correspondientemente mayor
25. de agua para diluir la mezcla de sulfonación.
- El nitrato amónico resultante puede almacenarse en cajas de cartón con tapas de ajuste suelto, a temperaturas atmosféricas de 15°C. a 45°C. durante un periodo de 3 meses por lo menos, con una ligera aglomeración sola-
30. mente.



Cuando el nitrato amónico tratado de acuerdo con este invento se ensaca y el saco se almacena en un armario caliente, a 38-40°C. durante varios días, el nitrato amónico permanece libre de la aglutinación dura que normalmente experimenta el nitrato amónico sin tratar.

5. Cualquier terrón que se forme durante este almacenaje, se desmenuza fácilmente.

EJEMPLO 5.

Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C. como indican los ensayos de aglomeración antes citados se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que el agente modificador del hábito cristalino que se emplea,

10. se prepara manteniendo a 160°C - 165°C. durante 6 horas, la temperatura de sulfonación del 1-metilnaftaleno comercial.

15.

EJEMPLO 6.

Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C. como indican los ensayos de aglomeración, antes citados, se prepara como se describe en el ejemplo 2, excepto que el agente modificador del hábito cristalino que se emplea, es el preparado como se describe en el ejemplo 5.

20.

EJEMPLO 7.

Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C como indican los ensayos de aglomeración antes citados, se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que

25.

30.



el agente modificador del hábito cristalino que se emplea, se obtiene del modo siguiente:

- 25 partes de 1-metilnaftaleno comercial, que contengan aproximadamente 70% de 1-metilnaftaleno y 30% de 2-metilnaftaleno, y 26 partes de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1,84), se mezclan entre sí a la temperatura ambiente y se agitan a 40-45°C durante 7 horas, después de las cuales se añaden 26 partes de ácido sulfúrico de la densidad indicada y se continúa agitando durante otras 7 horas, de 40°C a 45°C. La mezcla de sulfonación se diluye a continuación con 40 partes de agua y se enfría a 35°C después de lo cual se añaden 2,2 partes de paraformaldehído. La mezcla rápidamente agitada se mantiene durante 3 horas entre 35°C y 45°C.; la temperatura interna se eleva entonces lentamente a 95-100°C durante 1 hora y se mantiene a esta temperatura durante otras 3 horas, conservándose la enérgica agitación durante toda la condensación con formaldehído. La mezcla de reacción se deja reposar durante 12 horas a la temperatura ambiente, se separa la capa inferior de ácido sulfúrico acuoso y el condensado residual se disuelve en 250 partes de agua. La solución caliente del condensado se trata con carbonato bórico suficiente (unas 14 partes) para eliminar el ácido sulfúrico residual, y el sulfato bórico precipitado se separa por filtración a través de una capa de diatomita o agente filtrante análogo. El filtrado se neutraliza a un pH 7 con hidróxido sódico, y la solución se evapora a sequedad.

EJEMPLO 8

- Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento,

31 AGO.

230689



- almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C. como indican los ensayos de aglomeración, antes citados, se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que el agente usado se obtiene partiendo del
5. 1-metilnaftaleno puro, en lugar del 1-metilnaftaleno comercial.

EJEMPLO 9

- Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento,
10. almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C como indican los ensayos de aglomeración antes citados, se prepara como se describe en el ejemplo 2, excepto que el agente usado se obtiene como se describe en el ejemplo 8.

15. EJEMPLO 10.

- Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C como indican los ensayos de aglomeración antes citados,
20. se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que el agente usado se obtiene como sigue:

- Se calientan a 40°C 20 partes de 2-metilnaftaleno y en poco más de 10 minutos se agregan 20 partes de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1,84). La mezcla de reacción
25. se agita durante 8 horas a una temperatura interna de 40°C. La suspensión lechosa así formada, se trata con 10 partes de agua y se agita durante 30 minutos, después de lo cual se añaden 2,3 partes de paraformaldehído, y se continúa durante 3 horas más la agitación a 40°C. A conti-
30. nuación se eleva la temperatura a 95-100°C. durante algo

31 AGO



- 19 -

230689

- más de 30 minutos, y se agregan otras 10 partes de agua a la mezcla entonces viscosa, que se mantiene de 95°C. a 100°C. durante otras 3 horas con agitación continua. La mezcla de condensación se deja enfriar y se disuelve en
5. 250 partes de agua; la solución se filtra a través de una capa de diatomita, para eliminar las materias insolubles. El filtrado caliente se trata con unas 12 partes de carbonato de bario, para retirar el exceso de ácido sulfúrico, y el precipitado de sulfato bórico se separa
10. por filtración a través de diatomita o un agente filtrante análogo. El filtrado se neutraliza con hidróxido sódico, y se evapora a sequedad.

EJEMPLO 11.

- Un nitrato amónico prácticamente blanco, de
15. tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C. durante varias semanas, en cajas de cartón con tapas de ajuste suelto, se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que el agente modificador del hábito
20. cristalino se obtiene del modo siguiente:

- Se calientan 100 partes de 2-metilnaftaleno a 90°C y se agitan mecánicamente. Se añaden lentamente 100 partes de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1,84) a la temperatura ambiente. La temperatura de la mezcla se eleva
25. a 100°C. durante la adición del ácido, y se mantiene a 95°C durante 6 horas. Al enfriarse a la temperatura ambiente, la mezcla de sulfonación se solidifica, y el producto se disuelve en 60 partes de agua, con calefacción. La solución se enfria a 65°C después de lo cual se añaden
30. 11 partes de formaldehído, con agitación enérgica. La



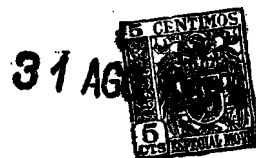
- mezcla se agita durante 2 horas, dejando que la temperatura descienda. Cuando la temperatura desciende por debajo de unos 45°C se separa un depósito cristalino, pero este precipitado no obstaculiza la agitación. La temperatura se eleva luego lentamente a 95-100°C. durante 30 minutos y esta temperatura se conserva otras 3 horas, agitándose la mezcla continuamente durante toda la condensación. La solución viscosa se diluye con 500 partes de agua, y la solución caliente se trata con 60 partes de carbonato bórico para eliminar el exceso de ácido sulfúrico, separándose el sulfato de bario por filtración a través de diatomita. El filtrado se neutraliza con hidróxido sódico y se evapora a sequedad.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 12.

15. Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado en cajas de cartón con tapas de ajuste suelto a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C se prepara como se describe en el ejemplo 2, excepto que el agente modificado usado se obtiene como se explica en el ejemplo 11.
- 20.

EJEMPLO 13.

25. Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C como indican los ensayos de aglomeración antes citados, se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que el agente usado se obtiene como se explica en el ejemplo 11 y que el 2-metilnaftaleno se sulfona a 160-165°C durante 6 horas.
- 30.

EJEMPLO 14.

- Una solución acuosa de nitrato amónico que contenga el 85% en peso de este cuerpo, se deja enfriar desde 80°C. a unos 55°C. en un cristalizador tubular rotativo, y la sal cristalina se separa del líquido madre;
5. 100 partes de los cristales húmedos de nitrato amónico así obtenidos, depositados en un aparato adecuado, se tratan, mientras se agitan, con 0,06 parte de una solución de un agente modificador del hábito cristalino, preparado
10. como se describe en el ejemplo 1, en 0,3 parte de agua, de tal modo que sobre las superficies de los cristales se distribuya uniformemente una solución del agente citado. A continuación se elimina la humedad por evaporación, mientras se agitan los cristales tratados de nitrato
15. amónico.

El nitrato amónico resultante, tiene una tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento cuando se almacena a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C. como indican los ensayos de aglomeración antes citados.

20. EJEMPLO 15.

- Un nitrato amónico prácticamente blanco, de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento, almacenado a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C como indican los ensayos de aglomeración antes citados,
25. se prepara como se describe en el ejemplo 1, excepto que el agente modificador del hábito cristalino empleado se obtiene como sigue:

- La sal de bario del ácido 2-metilnaftaleno-8-sulfónico, se prepara sulfonando 2-metilnaftaleno con
30. ácido sulfúrico a 40°C. y neutralizando la mezcla de



- reacción con carbonato bórico, como se describe en las publicaciones. El ácido libre se obtiene de la sal recristalizada, por precipitación cuidadosa del bario con ácido sulfúrico, de modo bien conocido. Una mezcla constituida por 10 partes del ácido 2-metilnaftaleno-8-sulfónico libre así obtenido, 4 partes de agua, 0,8 parte de paraformaldehído y 1,6 partes de ácido sulfúrico concentrado, se agita durante 2 horas a la temperatura ordinaria y luego de 80 a 90°C durante otras 3 horas. La solución viscosa caliente se diluye con 10 partes de agua fría, se neutraliza con solución de hidróxido sódico y el producto se aísla por evaporación a sequedad.

EJEMPLO 16.

- Se enfría a unos 15°C. con agitación suave, una solución al 73% de nitrato amónico que contenga 0,2% con respecto al peso de este cuerpo, del agente modificador del hábito cristalino preparado como se describe en el ejemplo 1. Los cristales modificados así formados se separan, por centrifugación, de su líquido madre. El producto húmedo así obtenido, se tamiza luego a través de un tamiz normal nº 8 escala británica y se seca en aire caliente, 40 a 50°C. El producto así obtenido es de un movimiento muy suelto y tiene una tendencia muy reducida a aglomerarse cuando se almacena a temperaturas comprendidas entre 10 y 45°C. El producto es también de baja densidad volumétrica, a saber, entre 0,45 y 0,55 g/cm<sup>3</sup> bajo una carga de 1,40 kg/cm<sup>2</sup>.

- El nitrato amónico resultante puede almacenarse, ensacado, a temperaturas de 15 a 20°C. durante un periodo de 3 meses por lo menos, sin aglomerarse y, a 40°C. con



muy poca aglomeración, durante 3 meses. En los ensayos de aglomeración a 39°C. como antes se describe, la carga media de rotura es de 2,725 kg para una captación o absorción de humedad del 2%.

5. EJEMPLO 17.

Se deja enfriar hasta unos 17°C sin movimientos, una solución preparada con 584 g. de nitrato amónico y 216 g. de agua que contenga 1,2 g. de un agente preparado como se describe en el ejemplo 5. Los cristales de nitrato

10. amónico altamente modificados se separan de su líquido madre en una centrifugadora y se pasan, húmedos, a través de un tamiz normal británico nº 8 secándose luego a 40°C.

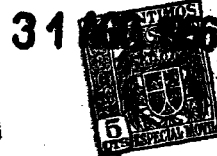
15. El producto tiene una densidad volumétrica de 0,5 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente y se mueve libremente, siendo muy resistente a la aglutinación cuando se almacena en sacos de percal, a temperaturas de 10°C a 45°C.

EJEMPLO 18.

Durante un periodo de unos 30 minutos y sometida a agitación lenta, se enfria a unos 20°C una solución

20. preparada con 584 g. de nitrato amónico y 216 g. de agua que contenga 1,2 g. de un agente preparado como se describe en el ejemplo 11. El nitrato amónico cristalino se separa del líquido madre en una centrifugadora, y se pasa húmedo, a través de un tamiz normal británico nº 8,

25. secándose luego a 40°C. El producto tiene una densidad volumétrica de 0,53 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente, se mueve libremente y es muy resistente a la aglutinación cuando se almacena en sacos de percal, a temperaturas comprendidas entre 10°C. y 45°C.



EJEMPLO 19.

Se humedecen completamente 100 partes de diatomita con una solución acuosa de 20 partes del modificador de hábito cristalino preparado como se describe en el ejemplo 1, y la mezcla se seca para formar un polvo fácilmente dispersable, del cual se añaden 3 partes a 100 partes de nitrato amónico cristalizado por pulverización, en un mezclador mecánico u otro aparato adecuado, y la mezcla se agita hasta que la diatomita que contiene el agente absorbido esté uniformemente distribuida por la sal.

amónico  
Sobre el nitrato/tratado con diatomita solamente, el de este ejemplo tiene la ventaja de que resiste la aglutinación y el endurecimiento cuando se almacena a temperaturas comprendidas entre 10°C y 45°C para una variedad mayor de captaciones y pérdidas de humedad.

Hay que tener presente que aunque el nitrato amónico provisto por ejemplo de un revestimiento de Magenta Acida, tiene propiedades reducidas de aglutinación a temperaturas superiores a 32,3°C. además de sus propiedades reducidas de aglutinación a temperaturas inferiores a 32,3°C., si el revestimiento tiene, por ejemplo, oleil-para-anisidina-ortosulfonato sódico, por lo menos suficiente durante las pocas horas necesarias para la fabricación, cuando este cuerpo se recoge en sacos, para que la temperatura del nitrato amónico en ellos descienda por debajo de 32,3°C., el grado de aglutinación del nitrato amónico de este invento, observado durante el prolongado almacenaje entre 10°C y 45°C.



es considerablemente inferior al del nitrato amónico no sometido a tratamiento.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente
10. presentada en Inglaterra con fecha 9 de septiembre de 1955, nº 25.831 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de
15. Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento durante el almacenamiento y de aspecto blanco prácticamente normal"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1º.- Procedimiento de obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento durante el almacenamiento y de aspecto blanco prácticamente normal, caracterizado porque el producto está constituido por partículas sueltas de
25. nitrato amónico dotadas, en sus superficies, de un depósito que contiene una sal, soluble en una solución acuosa saturada de nitrato amónico a 20°C. de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido
30. monometilnaftalenomonosulfónico, siendo la cantidad de

2306831

AGU



dicha sal desde 0,025% en adelante con respecto al peso en seco de las partículas de nitrato amónico.

5. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de dicha sal es de 0,04% por lo menos.

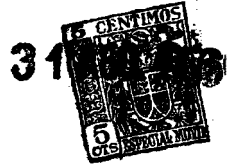
3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el producto tiene una densidad volumétrica de 0,45 a 0,55 g/cm<sup>3</sup>.

10. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto se obtiene haciendo reaccionar con formaldehído el producto bruto de la reacción de sulfonación, conseguido haciendo reaccionar 15. 1-metilnaftaleno con ácido sulfúrico a una temperatura entre 40°C. y 165°C.

20. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el compuesto citado se consigue haciendo reaccionar con formaldehído el producto bruto de monosulfonación obtenido haciendo reaccionar 2-metilnaftaleno con ácido sulfúrico a una temperatura entre 40° y 165°C.

25. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª o 5ª, caracterizado porque dicha temperatura está comprendida entre 115°C y 135°C.

30. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 6ª, caracterizado porque el compuesto citado se obtiene haciendo reaccionar con formaldehído el producto bruto dela



reacción de monosulfonación, a una temperatura comprendida entre 85°C. y 95°C.

5. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, de obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento durante el almacenamiento y de aspecto blanco prácticamente normal, caracterizado por comprender el realizar la cristalización de una solución acuosa de nitrato amónico que contenga, calculado con respecto al peso en seco de las partículas de este cuerpo, de
10. 0,025% en adelante de una sal soluble en una solución acuosa saturada del mismo a 20°C. de por lo menos un compuesto definible como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido monometilnaftalenomonosulfónico.
15. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizado por realizarse la cristalización de una solución acuosa de nitrato amónico que contiene, por lo menos, 0,04% de la sal citada.
20. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8<sup>a</sup> o 9<sup>a</sup>, caracterizado porque la solución acuosa de nitrato amónico no contiene más de 73% de este cuerpo y 0,1 a 0,4% de una sal como se ha indicado.
25. 11<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque la solución acuosa de nitrato amónico tiene 0,2% de dicha sal.
30. 12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10<sup>a</sup> o 11<sup>a</sup> caracterizado porque la solución acuosa de nitrato amónico se cristaliza por

31 AGO 1941

230689



enfriamiento a la temperatura ambiente, sometida a agitación suave, se separa de los cristales resultantes todo el líquido madre posible, y los cristales así obtenidos se secan a baja temperatura.

5. 13<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento durante el almacenamiento y de aspecto blanco prácticamente normal, caracterizado por comprender el pulverizar una solución acuosa de una sal, soluble en una solución acuosa de nitrato amónico a 20°C. de por lo menos un compuesto identificable como un producto de condensación de 1 mol de formaldehído y 2 mols de un ácido monometilnaftalenomonosulfónico, sobre las superficies de partículas de nitrato amónico previamente formadas, para depositar en ellas una cantidad de dicha sal no inferior al 0,025% con respecto al peso en seco de las partículas de nitrato amónico.
10. 14<sup>o</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8<sup>o</sup> a 13<sup>o</sup>, caracterizado porque el compuesto se prepara por reacción con formaldehído del producto bruto de la reacción de sulfonación obtenido reaccionando 1-metilnaftaleno con ácido sulfúrico a una temperatura comprendida entre 40<sup>o</sup> y 165<sup>o</sup>C.
15. 15<sup>o</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8<sup>o</sup> a 13<sup>o</sup>, caracterizado porque el compuesto se prepara por reacción con formaldehído del producto bruto de la reacción de sulfonación obtenido reaccionando 2-metilnaftaleno con ácido sulfúrico a una temperatura comprendida entre 40<sup>o</sup> y 165<sup>o</sup>C.
20. 16<sup>o</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en
- 25.
- 30.

31 AGO. 1956



230689

la reivindicación 14ª o 15ª, caracterizado porque la mencionada temperatura está comprendida entre 115 y 135°C.

5. 17ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 14ª a 16ª, caracterizado porque el compuesto se obtiene por reacción del formaldehído con el producto bruto de la reacción de sulfonación, entre 85ª y 95ªC.

10. 18ª.- Procedimiento de obtención de nitrato amónico de tendencia reducida a la aglutinación y al endurecimiento durante el almacenamiento y de aspecto blanco prácticamente normal; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 AGO. 1956

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P. P.