

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	488761	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	20-2-80	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO	21-2-7	Holanda
79-01342		

CADUCADO

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C06B 25/04	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR FLOROGLUCINOL"

71 SOLICITANTE (ES)
OCE-ANDENO B.V. (Case 7901 Div.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Grubbenvorsterweg 8, Venlo, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Andreas, Joseph, Johannes Hendrickx

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 74.028)

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para preparar floroglucinol a partir de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) desensibilizado, concretamente a partir de soluciones de TNT desensibilizados, lo que permite la fabricación a gran escala.

La desensibilización se entiende que significa en la presente memoria la minimización de la sensibilidad de un compuesto explosivo al calor y al choque sin perjudicar la fuerza explosiva del compuesto. El fin de la desensibilización es una manipulación segura del compuesto explosivo.

La desensibilización de los compuestos explosivos, especialmente muy explosivos, es ya conocida. Urbanski y Galas, por ejemplo, mencionan en C. r. 209 (1939) 558 la adición de líquidos no explosivos, tales como cloroformo, n-heptano, acetona, H₂O y glicerina, mientras que la memoria de la patente francesa 863.154 describe como puede disminuirse la sensibilidad al choque de los compuestos explosivos, incluyendo TNT, mezclando o envolviendo el compuesto explosivo con un material cereo o graso, tal como cera de parafina o un estearato. Las memorias de las patentes francesas 2.102.642 y 2.102.815 describen un procedimiento de desensibilización en el que el compuesto explosivo granular se envuelve con una capa de cera natural o sintética de la que el punto de fusión varía preferiblemente entre 60° y 72°C.

También la solicitud de patente alemana 2.308.430, publicada para inspección pública, se refiere a un modo de desensibilización, en el que la sustancia muy explosiva granular se reviste con una capa de cera, pero a continuación los granos así revestidos se secan y templan subsiguientemente.

La solicitud de patente alemana 2.349.640, publicada para inspección pública, cita los mono-, di-, y tri-nitroderivados de benceno, tolueno, xileno, etc, como ejemplos de agentes desensibilizantes para compuestos explosivos gelatinosos. En otras palabras: en la presente memoria, el propio TNT se propone, como un agente desensibilizante.

Todos los métodos de desensibilización antes mencionados tienen la desventaja de que el efecto desensibilizante es insuficiente, como se demostrará adicionalmente a continuación. Además, en aquellos métodos de desensibilización solo se ha considerado la aplicación del compuesto desensibilizado como un explosivo. En dichos casos la presencia de, o el envolvimiento con una cantidad comparativamente pequeña de una sustancia inerte no es inconveniente. Sin embargo, en el presente caso, en el que se emplea TNT como material de partida para la preparación de floroglucinol, la presencia de sustancias inertes o el envolvimiento con capas de cera es muy inconveniente, porque éstas deben eliminarse antes, perdiéndose por tanto el efecto desensibilizante al mismo tiempo.

Según el presente invento la etapa de desensibilización del TNT del procedimiento del invento no presenta los inconvenientes antes mencionados.

Según el presente invento se desensibiliza el TNT explosivo, preparando una solución de TNT en ácido sulfúrico fumante del que la concentración (= cantidad de SO_3 disuelto en él) que puede variar de 10 a 40% (en peso).

Aunque se desensibiliza cada gramo de TNT disuelto en ácido sulfúrico fumante, naturalmente la desensibilización es sólo de alguna importancia práctica, si al menos se

5 ha disuelto una cierta cantidad de TNT. En el presente invento, se elige una cantidad de 80 g por litro de ácido sulfúrico fumante al 10% como límite inferior práctico. El límite superior se determina por el grado deseado de desensibilización, cuanto más TNT se disuelve, más rápidamente se separará por cristalización el TNT de la solución - y el TNT cristalizado ya no está en un estado desensibilizado. Como límite superior se elige una cantidad de 600 g. de TNT por litro de ácido sulfúrico fumante al 40%.

10 Es ventajoso comenzar a partir del ácido sulfúrico fumante comercialmente disponible en el que se han disuelto 20 a 25% en peso de SO_3 (abreviando: ácido sulfúrico fumante al 20-25%) y preferiblemente la cantidad de TNT que ha de disolverse) varía de 320 a 500, más particularmente de 400 a 480 g por litro de ácido sulfúrico fumante.

15 Cuando se almacena una solución de 480 g de TNT por litro de ácido sulfúrico fumante al 20-25% durante 5 x 24 horas a 0°C , -- el TNT no se separa por cristalización, incluso si la solución se inyecta con TNT cristalino.

20 En una solución de 400 g de TNT por litro de ácido sulfúrico fumante al 20-25%, ni siquiera ocurrirá la cristalización a -10°C después de que la solución se deje reposar durante 5 x 24 horas, ni cuando se añaden cristales de siembra de TNT a esta solución.

25 El efecto de desensibilización del ácido sulfúrico fumante, así como el de otros medios desensibilizantes, sobre la explosividad del TNT cuando se somete a choque, fricción y calor, es evidente de los resultados de medida mostrados en la Tabla. Los valores de la sensibilidad al choque, fricción y calor se han determinado de acuerdo con los méto-

30

dos establecidos aplicados para definir las clases de materiales peligrosos para el transporte de sustancias peligrosas. Se supone que dichos métodos son conocidos por los expertos en la técnica. La Tabla también incluye los requerimientos que el TNT desensibilizado debe cumplir con el fin de que haya sido desensibilizado tal como para quedar comprendido dentro de la clase a la que son aplicables las regulaciones de transporte para sustancias que implican peligro de explosión.

10

Tabla

	Sensibilidad al choque (en Kgm)	Sensibilidad a la fricción (en Kg-fuer)	Sensibilidad al calor (en mm)
TNT puro	2,4	> 36	5 a 8

15	Requerimientos en las regulaciones de transporte para las sustancias peligrosas.	> 5	> 36

	TNT/polvo de talco		
	p/p 80/20	2,5	> 36
	70/30	3	> 36
20	TNT/cera de parafina		
	p/p 80/20	3,9	> 36
	70/30	6,3	> 36
	60/40	7,3	> 36
	40/60	-	> 36
	TNT/cera de Nibren*		
	p/p 80/20	9,4	> 36
25	TNT/tierra de diatomeas		
	p/p 80/20	-	-
	60/40	0,5	-

	TNT/ácido sulfúrico fumante al 20%		
	600 g/L.	> 120	> 36

30

* Nibren = Mezcla de tetracloronaftaleno

De la Tabla se deduce que respecto a su sensibilidad al calor, el TNT es desensibilizado apropiadamente con tierra de diatomeas pero, por otro lado, se hace más sensible al choque, mientras que con cera de parafina es posible, verdaderamente satisfacer los requerimientos respecto a la sensibilidad al choque pero no respecto a la sensibilidad al calor. Ninguno de los medios de desensibilización, polvo de talco, cera de parafina, cera Nibren o tierra de diatomeas, es capaz de desensibilizar el TNT en un grado suficiente.

La Tabla muestra el efecto de desensibilización sobre el berbio del ácido sulfúrico fumante; con un litro de ácido sulfúrico fumante al 20% es posible desensibilizar 600 g de TNT de modo que pierda su naturaleza de ser un compuesto explosivo peligroso.

Aunque puede también desensibilizarse el TNT disolviéndolo en ácido sulfúrico concentrado (es decir, que sea como máximo el 100%), esto no tiene un valor práctico debido a la solubilidad demasiado baja del TNT en ácido sulfúrico concentrado.

La humectación del TNT con ácido sulfúrico concentrado tiene un efecto de desensibilización insuficiente. Al ensayar la sensibilidad al calor de, por ejemplo, las mezclas de 1000 g de TNT con 250 a 1000 ml de ácido sulfúrico concentrado se obtienen valores que exceden 1 mm.

Sin embargo, en vista del hecho de que, en general, en particular para compuestos explosivos peligrosos tales como el TNT, las regulaciones de seguridad y ambientales se hacen cada día más y más estrictas, es evidente la importancia del procedimiento de desensibilización encontrado. La desensibilización ahora encontrada tiene consecuencias consi

derables para el almacenamiento, transporte, manipulación y tratamiento del TNT. Gracias a la desensibilización el TNT puede ahora almacenarse en zonas y edificios, y de modos que, por regla general, son inaceptables para el TNT como un compuesto explosivo. Por ejemplo, cuando el TNT está presente en un estado disuelto, puede almacenarse en depósitos y bombearse. Al transporte se aplica que si el TNT se ha desensibilizado de acuerdo con el invento, el traslado puede efectuarse por camiones cisterna, en cuyo caso el transporte se situa en otra clase de materiales menos peligrosos, con todas sus ventajas pertinentes.

Como las soluciones de TNT en ácido sulfúrico fumante al 10% y superiores son nuevas, el invento en vista de su importancia como se ha señalado antes, también se dirige a esta clase de soluciones. En consecuencia, el invento también se refiere a soluciones de TNT en ácido sulfúrico muy fuerte, en las que por litro de ácido sulfúrico fumante, cuya concentración puede variar de 10 a 40%, están disueltos al menos 80 y a lo sumo 600 g de TNT, dependiendo la cantidad de la concentración elegida para el ácido sulfúrico fumante. Se prefieren soluciones que contienen al menos 320 g y a lo sumo 500 g, más particularmente 400 a 480 g de TNT por litro de ácido sulfúrico fumante de 20-25%.

La solución de TNT desensibilizado, constituida por TNT disuelto en ácido sulfúrico concentrado, se convierte por oxidación en ácido 2,4,6-trinitrobenzoico, dicho ácido se reduce a ácido 2,4,6-triaminobenzoico que a su vez se hidroliza y descarboxila con lo que se obtiene el floroglucinol.

Las ventajas resultantes son muchas, tales como:

- transporte fácil desde el taller al recipiente de reacción,
- la disolución previa del TNT en ácido sulfúrico ya no es necesaria,
- hasta el procedimiento de reacción el TNT está en estado desensibilizado,
- ahorro de energía y ganancia de tiempo.

5

El ahorro de energía y la ganancia del tiempo realizados son debidos al hecho de que la conversión por oxidación en ácido trinitrobenzoico ocurre en un medio de ácido sulfúrico menor del 100%, de modo que las soluciones de TNT de acuerdo con el invento deben diluirse. El calor desprendido en este procedimiento puede servir como el calor de reacción necesario para la etapa de oxidación.

10

15

En otras palabras: se omite la etapa de calentamiento, ganándose así energía y tiempo.

El ejemplo siguiente sirve para ilustrar el invento.

20

250 ml de ácido sulfúrico fumante, que contenía 20% en peso de SO_3 (oleum 20%), se someten a agitación mientras se protegen de modo estanco contra la humedad. A esta solución se añaden porciones de 100 g de TNT en forma de escamas a temperatura ambiente. Se continua la agitación hasta que se ha disuelto todo el TNT.

25

30

07020

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento mejorado para fabricar floroglucinol a partir de 2,4,6-trinitrotolueno, que comprende preparar una solución de 2,4,6-trinitrotolueno, la cual se somete a oxidación que da lugar a ácido 2,4,6-trinitrobenzoico, el cual se reduce a ácido 2,4,6-triaminobenzoico que a su vez se hidroliza y descarboxila para proporcionar el floroglucinol, en el que la mejora comprende emplear como solución de 2,4,6-trinitrotolueno de partida, una que consiste
15 en 2,4,6-trinitrotolueno disuelto en ácido sulfúrico fumante (oleum) cuya concentración puede variar entre 10 y 40% en peso.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de 2,4,6-trinitrotolueno contiene 80 y como máximo 600 gramos de 2,4,6-trinitrotolueno por litro de ácido sulfúrico fumante, dependiendo la cantidad de la concentración elegida para el ácido sulfúrico fumante.

25 3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución contiene al menos 320 y como máximo 500 gramos de 2,4,6-trinitrotolueno por litro de ácido sulfúrico fumante del 20-25%.

30 4ª.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución de 2,4,6-trinitrotolueno contiene al menos 400 y

—como máximo 480 g de trinitrotolueno por litro de ácido sulfúrico fumante del 20 - 25%.

5ª.- "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR FLOROGIUCINOL".

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20.FEB.1980

10

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

15

20

25

30

AMM 07020